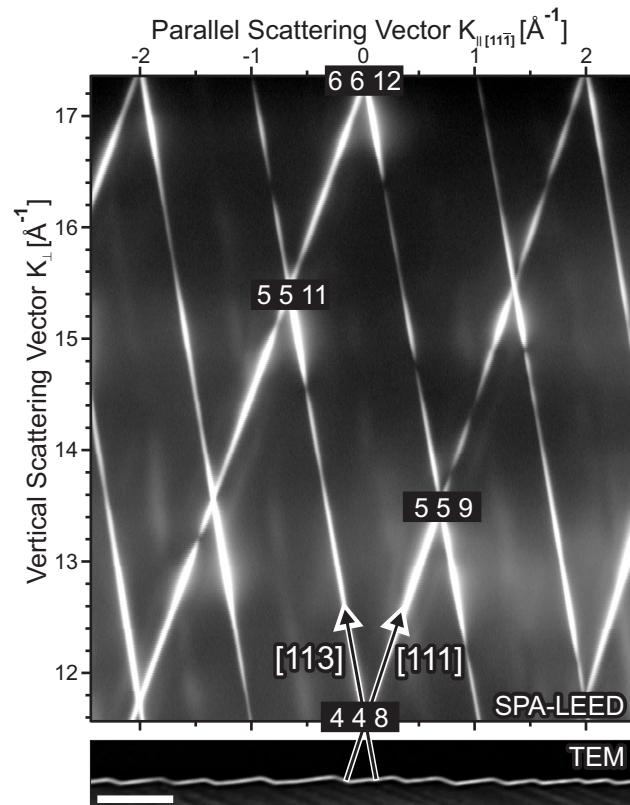


Morphologische Transformation der Silizium (112) Oberfläche durch Metalladsorption: Facettierung vs. Stabilisierung



Von der Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der Naturwissenschaften

(Dr.rer.nat.)

von

Christian Wiethoff

Gutachter: Prof. Dr. Michael Horn-von Hoegen

Prof. Dr. Jens Falta

Tag der Disputation: 21. Juni 2010

ZUM TITELBILD:

Das Titelbild zeigt den Zusammenhang zwischen reziprokem Raum, also den Messdaten der Elektronenbeugung, und der realen Oberfläche eines Silizium Nanodrahtes. Im Hintergrund ist eine gemessene Karte des reziproken Raums gezeigt, im Vordergrund die Oberfläche eines mit Gold als Katalysator erzeugten Silizium Nanodrahtes. Man erkennt dass zwei verschiedene Facettentypen auf der Oberfläche vorliegen und eine Berg-und-Tal-Landschaft bilden. Diese Oberfläche wurde erzeugt, indem auf eine Silizium (112) Oberfläche bei 750 °C 0.42 Monolagen Gold aufgedampft wurde[73].

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst habe, nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt und alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe.

Für Christina

Zusammenfassung

In den letzten Jahren haben Halbleiter-Nanodrähte ein enormes Comeback in der weltweiten Forschung erlebt. Aufgrund vielfältiger Anwendungsmöglichkeiten, oder der Hoffnung auf diese, wurden die winzig kleinen Drähte das Thema vieler Veröffentlichungen. Das häufigste beim Nanodrahtwachstum eingesetzte Metall ist Gold. Die damit erzeugten Nanodrähte können aufgrund der elektronischen Eigenschaften allerdings nicht zur Erzeugung von integrierten Schaltkreisen (IC's) genutzt werden. Unproblematisch ist in diesen Prozessen die Verwendung von Aluminium, da es schon seit langem in IC's verwendet wird. Bei Versuchen mit Aluminium Nanodrähte zu erzeugen, fielen unter anderem die besonders glatten Oberflächen der Drähte auf, was bei anderen Metallen noch nicht beobachtet worden war.

In dieser Arbeit wird nun die Veränderung der Silizium (112) Oberfläche bei Metalladsorption untersucht. Da Nanodrähte mit [111]-Wachstumsrichtung [112]-artige Oberflächen zeigen, kann so an einer quasi unendlich großen „Drahtoberfläche“ die Wechselwirkung von Metallen mit dem Silizium untersucht werden. Als Testkandidaten bieten sich Gold und Aluminium an, aufgrund der Ähnlichkeit zu Gold wird auch die Adsorption von Silber untersucht.

Die Untersuchung der Oberflächen wird hauptsächlich mit Spot Profile Analysis Low Energy Electron Diffraction (SPA-LEED) durchgeführt. Durch diese hochauflösende Beugungsmethode ist es möglich, auftretende Strukturen und Facetten sehr genau in Größe und Richtung zu charakterisieren. Für die Goldadsorption ergeben sich acht verschiedene Oberflächenphasen, von denen die stabilste eine Sägezahnstruktur mit 111- und 113-Facetten bildet, die auch auf Nanodrähten vorhanden ist.

Bei Silberadsorption bildet die Silizium (112) Oberfläche 111- und 115-Facetten aus. Die Facettengrößenverteilung ist sehr schmal, durch den finite-size Effekt entstehen daher Beugungsbilder mit Minima in der Nähe der Braggpunkte. Die Aluminiumadsorption führt im Gegensatz zu den anderen Metallen zu einer Stabilisierung der (112) Oberfläche. Diese atomar glatte Oberfläche wurde auch auf mit Aluminium als Katalysator gewachsenen Nanodrähten beobachtet.

Abstract

Semiconductor nanowires lately attracted immense attention in worldwide research. Lots of possible applications were discussed and partially realized. Gold is the most commonly used metal in catalyzed nanowire growth, but exhibits poor electronic properties for building integrated circuits. Recently, aluminium was achieved to work as a catalyst and the nanowires grown this way showed extremely smooth surfaces. This is in contrast to surfaces grown with other metals.

In this work the modification of the silicon (112) surface by metal adsorption is studied. Since nanowires with [111] growth direction have [112]-like sidewalls, this way a virtually endless nanowire surface is used to study the interaction of gold, silver and aluminium with the silicon surface.

Spot Profile Analysis Low Energy Electron Diffraction (SPA-LEED) is used to analyze the surfaces. This high resolution diffraction method allows for detailed characterization of the surface structures and facets.

Gold adsorption leads to eight different surface phases, the most stable one exhibits 111- and 113-facets and is shown to occur on nanowire surfaces if they were grown with gold as a catalyst. Silver adsorption pushes the surface to form 111- and 115-facets. The facet size distribution is quite narrow, so the finite size effect creates intensity minima in the vicinity of the bragg points in diffraction patterns. Aluminium adsorption finally leads to a stabilization of the silicon (112) surface, no facets are formed. This atomic flat surface was seen on nanowire sidewalls, grown with aluminium as catalyst.

Inhaltsverzeichnis

Titelseite	I
Zusammenfassung	VII
Inhaltsverzeichnis	IX
1. Halbleiter - Nanodrähte	1
1.1. Vapor-Liquid-Solid Epitaxie	2
1.2. Vapor-Solid-Solid Epitaxie	2
2. Grundlagen	5
2.1. Beugung niederenergetischer Elektronen	5
2.1.1. Die Kinematische Beugungstheorie	6
2.1.2. Streuphase	9
2.2. Reciprocal Space Maps und das reziproke Gitter	10
2.2.1. Der reziproke Raum	10
2.2.2. Reciprocal Space Mapping	12
2.2.3. Die Ewaldkonstruktion	15
2.3. Simulation des reziproken Raums	17
2.4. Silizium Oberflächen	19
2.4.1. Die Silizium (112) Ausgangsfläche	20
2.4.2. SPA-LEED Analyse der reinen Si(112) Oberfläche	24
3. Der Experimentelle Aufbau	27
3.1. Die Meßapparatur	27
3.2. Das SPA-LEED	28
3.3. Probenpräparation	29
3.4. Die Verdampfer und ihre Kalibrierung	30
3.5. Temperaturmessung	32

4. Goldinduzierte Facettierung der Silizium (112) Oberfläche	35
4.1. Temperaturabhängigkeit	36
4.2. Kinetik der Facettierung	36
4.3. Analyse von Phase G	44
4.3.1. Rauigkeitsanalyse der Phasen	45
4.3.2. Analyse der Facettenwinkel	46
4.3.3. Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Nanodrähte	46
4.3.4. Abschätzung der Gold Verteilung in Phase G	49
4.3.5. Goldbedeckung von Silizium Nanodrähten bestimmt	52
4.4. Vergleich: Simulation – Kinetik der Facettierung	54
5. Silberinduzierte Facettierung der Silizium (112) Oberfläche	55
5.1. Kinetik der Facettierung	55
5.2. Temperaturabhängigkeit der Facettierung	64
6. Aluminiuminduzierte Facettierung der Silizium (112) Oberfläche	67
6.1. Kinetik der Facettierung	68
6.1.1. Phase A: (337) Facetten	69
6.1.2. Phase B: Die Al-(5 × 1) -Rekonstruktion	70
6.1.3. Phase C: Die Al-(6 × 1) -Rekonstruktion	71
6.2. Temperaturabhängigkeit der Facettierung	74
6.3. Die Hochtemperaturphase	75
7. Diskussion der Metalladsorption auf Silizium (112)	83
8. Ausblick	89
Danksagung	93
Literaturverzeichnis	94
A. Anhang	103
A.1. Veröffentlichungen	103

1. Halbleiter - Nanodrähte

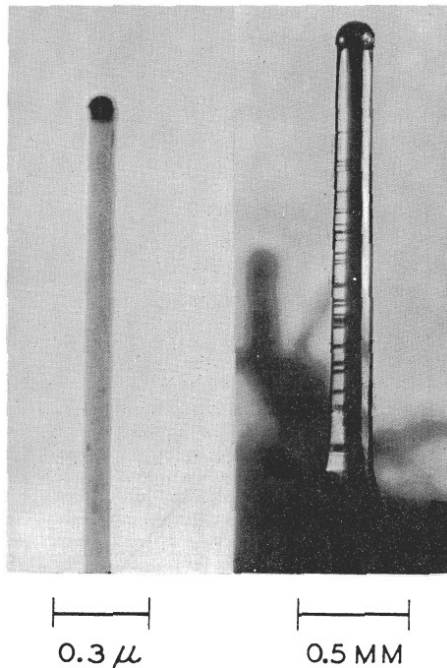


Abbildung 1.1: Silizium „Nanodrähte“ erzeugt von Wagner et.al. 1964, die teilweise aufgrund ihrer Größe eher noch „Mikrodrähte“ genannt werden müssten. Oben auf den Drähten befindet sich ein Goldtropfen, der zum Drahtwachstum führt.

Drähte mit Durchmessern im Bereich von Nanometern ziehen seit langem das Interesse der Wissenschaft an, da z.B. ihre elektrischen, elektronischen und plasmonischen Eigenschaften durch die eindimensionale Struktur der Drähte verändert werden. Durch die einkristalline Struktur wird die elektrische Leitfähigkeit erhöht, was bei Untersuchungen zur Elektromigration in Silber Nanodrähten von Vorteil ist[59, 65]. Silber Nanodrähte eignen sich auch zur Untersuchung von Plasmonenwellen, die entstehen wenn Silber Nanodrähte mit ultrakurzen Laserpulsen angeregt werden[9]. Diese Untersuchungen werden allerdings alle an liegenden metallischen Nanodrähten durchgeführt. Im Gegensatz dazu können halbleitende Nanodrähte nicht durch Vorgeben der Aufwachsparemeter wie Temperatur und Aufdampftrate erzeugt werden, sondern es wird ein Metalltropfen genutzt, der als Katalysator wirkt und zum Drahtwachstum führt.

1.1. Vapor-Liquid-Solid Epitaxie

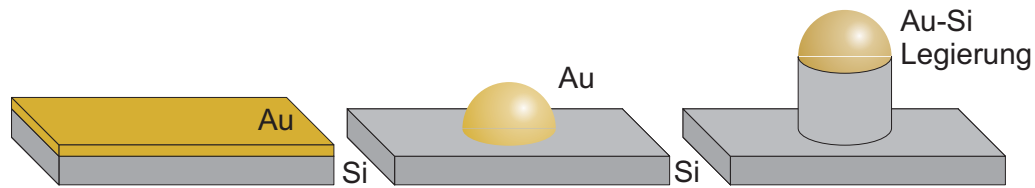


Abbildung 1.2.: Schema des VLS Wachstumsprozesses. Eine auf Silizium aufgebraute Goldschicht bildet beim Aufheizen Tropfen aus, diese bilden mit über CVD zugeführtem Silizium eine Legierung. Am Boden des Tropfens wächst dann ein Nanodraht.

Die Vapor-Liquid-Solid Epitaxie (VLS) wurde erstmals 1964 von Wagner et.al.[\[64\]](#) angewendet und wird noch heute fast unverändert benutzt. In Abb.1.1 sind die damaligen Extreme gezeigt, Drähte von minimal 100 nm bis zu 0.2 mm im Durchmesser. Interessant sind die riesigen Seitenfacetten auf dem rechten Draht, die zeigen, dass es sich bei dieser Art der Facettierung um eine schon lange Zeit bekannte, aber nicht weiter untersuchte Eigenschaft von Nanodrähten handelt.

Ein Modell für den VLS-Wachstumsprozess ist in Abb. 1.2 am Beispiel von Gold als Katalysator gezeigt. Zuerst wird Gold auf das Silizium aufgebracht, das kann als Schicht oder auch, zur Festlegung der späteren Drahtposition, vorstrukturiert geschehen. Danach wird die Probe geheizt, wodurch das Gold flüssige Tropfen ausbildet. Wird nun Silizium aufgebracht, z.B. durch chemical vapor deposition (CVD) von Disilan oder direkter MBE von Silizium, bildet sich im Tropfen eine Legierung die am Boden Silizium abscheidet. Dadurch wächst der Nanodraht senkrecht in die Höhe. VLS Epitaxie wird mittlerweile mit einer Vielzahl an Katalysator/Drahtmaterial Kombinationen verwendet, unter anderem mit Bi/Ge [\[74\]](#), Au/GaAs [\[15\]](#) und anderen[\[35, 55, 72, 27\]](#).

1.2. Vapor-Solid-Solid Epitaxie

In der Vapor-Solid-Solid Epitaxie (VSS) wird anstatt eines flüssigen Tropfens, ein fester Katalysator verwendet. Dies geschieht bei niedrigeren Temperaturen als VLS und funktioniert nur mit bestimmten Materialien, die im festen Zustand eine genügend hohe Löslichkeit und Diffusion für Silizium oder das jeweilige gewünschte Drahtmaterial haben. Es war lange umstritten ob dieser Wachstumsmodus über-

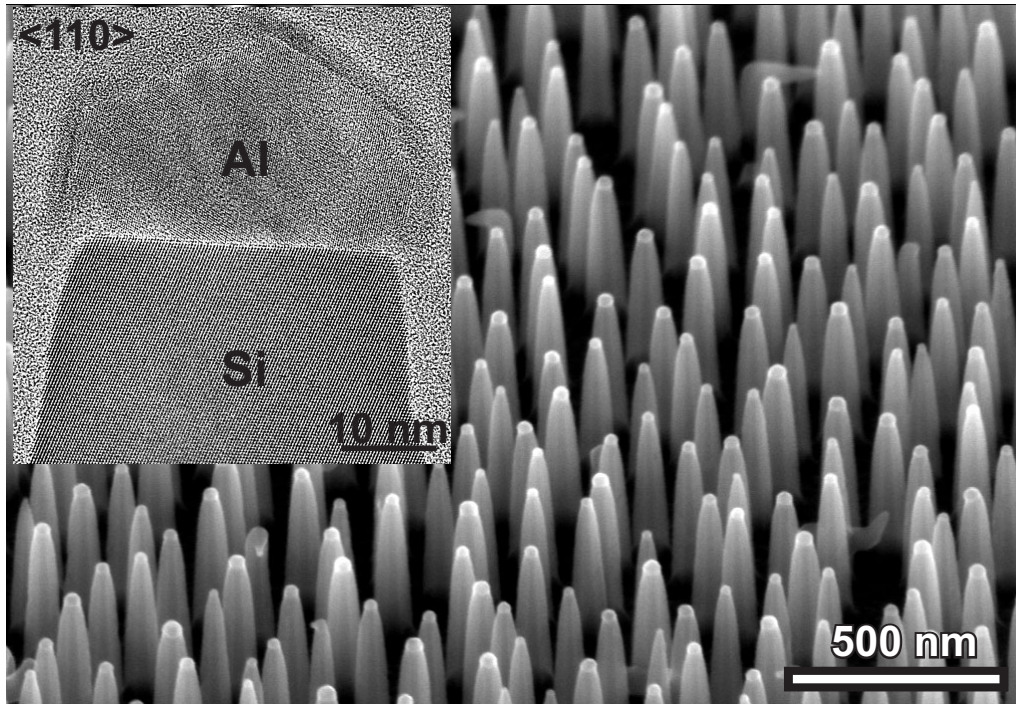


Abbildung 1.3.: SEM Bild von Nanodrähten, die mit Aluminium als Katalysator im VSS Modus gewachsen wurden. Im Inset ist ein atomar aufgelöstes TEM Bild des Aluminiums gezeigt. Dort ist die kristalline Form des Aluminiums erkennbar, sowie die atomar glatte Oberfläche des Siliziumdrahtes.

haupt existiert und er wurde z.B. erst 2006 von Gösele et al.[69] für Aluminium gezeigt. Ein SEM Bild von solchen Nanodrähten, die bei 470 °C gewachsen wurden und durch schnelles Herunterkühlen „eingefroren“ wurden ist in Abbildung 1.3 gezeigt. Das Bild wurde freundlicherweise von O. Moutanabbir (AG Gösele, MPI Halle) zur Verfügung gestellt. Dort ist zu erkennen, dass das Aluminium eine kristalline Form hat, im Gegensatz zum VLS Modus, also tatsächlich der VSS Modus vorliegt. Für einen ausführlicheren Überblick über die VLS/VSS Epitaxie mit unterschiedlichen Materialien empfiehlt sich z.b. der Review Artikel von Kurt W. Kolasinski [34].

2. Grundlagen

2.1. Beugung niederenergetischer Elektronen

Mit der Einsicht von C. Huygens im 17. Jahrhundert, dass jede Wellenbewegung durch Elementarwellen erklärt werden kann und mit der Postulierung des Wellencharakters von Elektronen durch Louis de Broglie im Jahre 1924¹ war der Weg geebnet, Elektronen als Sonde zur Untersuchung von Oberflächen zu nutzen. Die de Broglie Wellenlänge der Elektronen beträgt

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Dieses wurde zum ersten Mal 1927 von Davisson und Germer[13, 14] experimentell durch Beugung von Elektronen an Nickelkristallen gezeigt, wofür Davisson zusammen mit G.P. Thomson den Nobelpreis erhielt.² Daher ist die Analyse von Oberflächen mittels Elektronenbeugung eine der ältesten Methoden der Oberflächenphysik. Insbesondere bei LEED (*low energy electron diffraction*) ist die Oberflächensensitivität besonders hoch, da die Eindringtiefe sehr gering ist. In Abb. 2.1 ist die inelastische freie Weglänge von Elektronen, in Abhängigkeit von der Elektronenenergie, in einem Festkörper gezeigt[56]. Diese entspricht der mittleren Eindringtiefe eines Elektrons und ist erstaunlicherweise unabhängig vom chemischen Element. Man sieht, dass sich für die bei LEED üblichen Energien um 100 eV eine Eindringtiefe von etwa 2 atomaren Lagen ergibt. Die de Broglie-Wellenlänge der Elektronen beträgt z. B. für den häufig verwendeten Bereich der Elektronenenergie von um die 100 eV ungefähr 1 Å, sodass Strukturen von atomarer Größe aufgelöst werden können. Niederenergetische Elektronenbeugung ist also hervorragend zur Analyse von Oberflächen geeignet. Weitere Vorteile von LEED Messungen sind die Möglichkeit

¹In seiner Dissertation *Recherches sur la theorie des Quanta*

²Thomson hatte zeitgleich die selben Ergebnisse durch Elektronenbeugung an Metallfolien erhalten

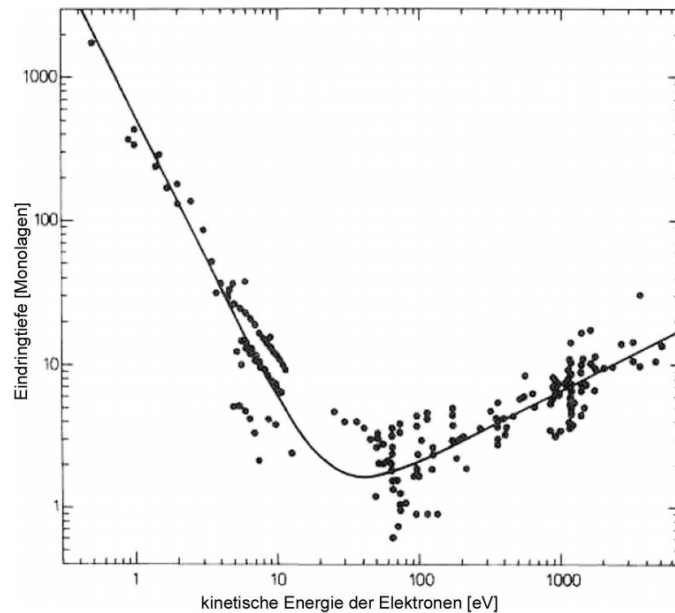


Abbildung 2.1.: Mittlere freie Weglänge von Elektronen in einem Festkörper abhängig von ihrer Energie[56]; Sogenannte „universal curve“, sie ist näherungsweise mit der Eindringtiefe von Elektronen gleichzusetzen. Bei einer Elektronenenergie von etwa 100 eV beträgt aufgrund von hoher Wechselwirkung mit dem Festkörper die Eindringtiefe nur wenige Monolagen und die Elektronenbeugung ist in diesem Energiebereich damit sehr oberflächenempfindlich.

der in-situ Beobachtung von Wachstumsprozessen auf Oberflächen und die Tatsache, dass es sich bis auf wenige Ausnahmen um eine zerstörungsfreie Messmethode handelt, was beispielsweise bei der Elektronenmikroskopie mit hochenergetischen Elektronen nicht der Fall ist.

2.1.1. Die Kinematische Beugungstheorie

Die Streuung von Elektronen an Oberflächen wird analog zur Fraunhoferschen Beugung an einem Gitter betrachtet, da die Abstände zwischen Elektronenkanone und Probe, sowie Probe und Detektor im Vergleich zur Wellenlänge der Elektronen sehr groß sind. („Fernfeldnäherung“) Die Elektronen können als ebene Wellen beschrieben werden, mit Wellenvektor \vec{k}_i der einlaufenden Welle und \vec{k}_f der auslaufenden. Die Intensität der gestreuten Welle ergibt sich als Überlagerung der Partialwellen aller Streuzentren:

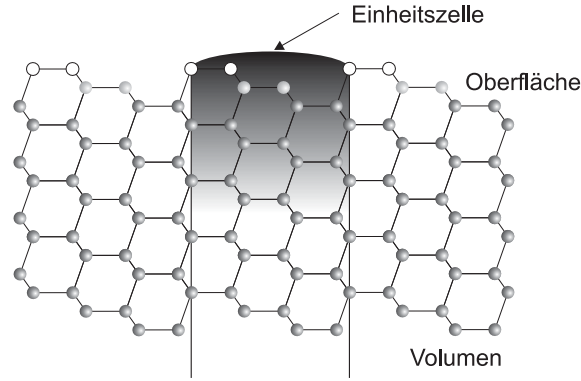


Abbildung 2.2.: Einheitszellen in der kinematischen Näherung. Hier gezeigt an einer Silizium (112) Oberfläche im Querschnitt. Blickrichtung ist $[\bar{1}10]$

$$I(\vec{K}, \vec{k}_i) = |A(\vec{K}, \vec{k}_i)|^2 = \left| \sum_n f(\vec{r}_n, \vec{K}, \vec{k}_i) \exp(i\vec{K}\vec{r}_n) \right|^2 \quad (2.1)$$

A	$:=$	Amplitude der gestreuten Welle
\vec{K}	$:=$	$\vec{k}_f - \vec{k}_i$ Streuvektor
\vec{k}_i	$:=$	Wellenvektor der einlaufenden Welle
f	$:=$	Formfaktor der Einheitszelle bei \vec{r}_n
\vec{r}_n	$:=$	Ortsvektor der n-ten Einheitszelle

Bei der Elektronenbeugung werden Elektronen auch mehrfach von Oberflächenatomen gestreut, bevor sie detektiert werden. Diese Mehrfachstreuungen und die damit verbundene komplexere Rechnung der *dynamischen Streutheorie* werden in der *kinematischen Näherung* vereinfacht. Dazu wird der Kristall senkrecht zur Oberfläche in identische Einheitszellen von unendlicher Tiefe unterteilt, (siehe Abb. 2.2) deren Formfaktoren jeweils Mehrfachstreuungen innerhalb der Einheitszellen beinhalten. Mehrfachstreuungen zwischen den Einheitszellen werden vernachlässigt, d. h. nicht die Streuung einzelner Atome wird betrachtet, sondern die mittlere Streuung der Einheitszellen, deren Formfaktoren dann unabhängig von \vec{r}_n sind. Damit spaltet sich die Intensität auf in den *dynamischen Formfaktor* F und den *Gitterfaktor* G :

$$I(\vec{K}, \vec{k}_i) = \underbrace{|\langle f(\vec{K}, \vec{k}_i) \rangle|^2}_{F(\vec{K}, \vec{k}_i)} \cdot \underbrace{\left| \sum_n \exp(i\vec{K}\vec{r}_n) \right|^2}_{G(\vec{K})} \quad (2.2)$$

Der dynamische Formfaktor berücksichtigt das Streuverhalten einer einzelnen Ein-

2. Grundlagen

heitszelle, der Gitterfaktor die Anordnung der Einheitszellen untereinander. Bei Betrachtung eines einzelnen Beugungsreflexes ändert sich \vec{K}_{\parallel} , die Komponente von \vec{K} parallel zur Oberfläche, kaum. Daher kann man den Formfaktor, da nur von \vec{K}_{\perp} abhängig, annähern zu $F(E)$. Der Gitterfaktor kann durch Normierung aus dem experimentell ermittelten Intensitätsprofil errechnet werden:

Mit

$$\int_{BZ} d\vec{K}_{\parallel} G(\vec{K}_{\parallel}, K_{\perp}) = \text{konst.} \quad (2.3)$$

wird die Intensität zu

$$\frac{I(\vec{K})}{\int_{BZ} d\vec{K}_{\parallel} I(\vec{K})} = \frac{F(E) G(\vec{K})}{\int_{BZ} d\vec{K}_{\parallel} F(E) G(\vec{K})} = \frac{G(\vec{K})}{\text{konst.}} \quad (2.4)$$

Der Gitterfaktor G ist eine diskrete Summe über die Koordinaten der Einheitszellen. Zur Berechnung ist es sinnvoll die Einheitszellen über eine Massendichte $\rho(\vec{r})$ zu beschreiben:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \quad (2.5)$$

Damit ergibt sich:

$$G(\vec{K}) = \left| \int d^3r \rho(\vec{r}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \right|^2 \quad (2.6)$$

$$= \int d^3r'' \int d^3r' \rho(\vec{r}'') \rho(\vec{r}') e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r}'' - \vec{r}')} \quad (2.7)$$

$$= \int d^3r e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \underbrace{\int d^3r' \rho(\vec{r}' + \vec{r}) \rho(\vec{r}')}_{=: C(\vec{r})} \quad (2.8)$$

$$= \int d^3r e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} C(\vec{r}) \quad (2.9)$$

Die Funktion $C(\vec{r})$ ist die Paarkorrelationsfunktion. Sie ist die Wahrscheinlichkeit ausgehend von einem Streuer im Ursprung, am Ort \vec{r} einen weiteren Streuer zu finden. Sie ist die Fouriertransformierte der Gitterfunktion G und enthält die größtmögliche Information, die aus der gemessenen Profilform erhalten werden kann, da die Intensitätsmessung keinen Rückschluss auf die Phase der Elektronen erlaubt.

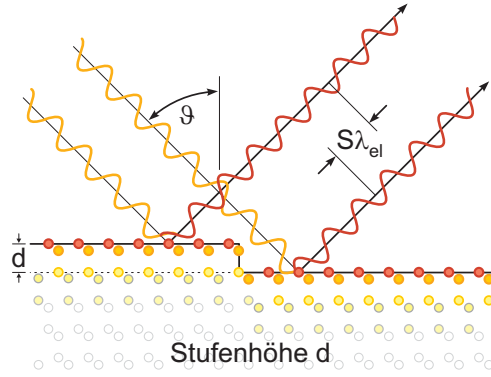


Abbildung 2.3.: Definition der Streuphase an einer Einfachstufe

2.1.2. Streuphase

Die bisherigen Überlegungen beziehen sich nur auf atomar glatte Flächen. Da dies meistens nicht der realen Oberfläche entspricht ist es nötig das Beugungsverhalten von Elektronen an Stufen zu betrachten. Ein Schema dazu ist in Abbildung 2.3 gezeigt. Die Phasenverschiebung zweier Elektronenwellen die von unterschiedlichen Terrassen mit einem Höhenunterschied d gestreut werden, kann dann beschrieben werden durch

$$S = \frac{K_{\perp} \cdot d}{2\pi}$$

beziehungsweise durch die Elektronenenergie ausgedrückt:

$$S \approx 2d \cos \vartheta \cdot \sqrt{\frac{E [\text{eV}]}{150,4}} \quad (2.10)$$

Wobei der Nenner exakt 150,405237781492 beträgt, was in den Berechnungen des reziproken Raums zur Skalierung der RSM, sowie den Simulationen (Kap. 2.3) benutzt wurde. Ist S ganzzahlig („In-Phase-Bedingung“ oder „in phase“) interferieren die Elektronen für $\vec{K}_{\parallel} = 0$ konstruktiv, die Stufen sind also „unsichtbar“ für die Elektronen und die Messung ist daher nicht empfindlich auf Oberflächenrauigkeit. Ist die Streuphase S halbzahlig („Gegenphase“ oder „out of phase“) so interferieren die Elektronen destruktiv. Die Messung ist daher besonders empfindlich auf eine Änderung der Oberfläche, z.B. auf eine Änderung der Oberflächenrauigkeit.

2.2. Reciprocal Space Maps und das reziproke Gitter

Jedes Beugungsbild stellt eine Abbildung des *reziproken Raums* (\vec{k} -Raum) dar. Die Paarkorrelationsfunktion (Gleichung (2.9)) entspricht der Fouriertransformierten der beobachteten Oberfläche. Daher ergeben sich die für die Auswertung von Beugungsbildern nötigen Informationen durch Analyse der Fouriertransformation. Der reziproke Raum trägt auch die Bezeichnung \vec{k} -Raum, denn \vec{k} ist ein Wellenvektor und damit proportional zur Frequenz der Welle. Das Beugungsbild liefert nur gemittelte Informationen, die aus dem gesamten Bereich des Elektronenstrahls auf der Probe stammen. Es ist also nicht möglich Aussagen über einzelne Atome zu machen, dafür aber über periodische Anordnungen mehrerer Atome. Diese Anordnungen werden nun nicht direkt abgebildet, sondern über eine Fouriertransformation, was zur Folge hat, dass zwar Symmetrien im Beugungsbild erhalten bleiben, aber Längenverhältnisse reziprok abgebildet werden. Eine große Periodizität auf der Oberfläche wird also im Beugungsbild als kleiner Abstand zwischen Reflexen sichtbar. Ob groß oder klein bezieht sich in diesem Zusammenhang auf die Einheitszelle a des Substrates, die z.B. für Silizium (112) 9.41 Å beträgt, und hier die Referenzgröße darstellt.

Da alle beugenden Messmethoden nur Informationen aus dem reziproken Raum liefern, soll nun auf die generelle Struktur des reziproken Raums eingegangen werden, sowie die Technik zur Messung von senkrechten Schnitten durch den reziproken Raum („Reciprocal Space Map“, RSM) erläutert werden.

2.2.1. Der reziproke Raum

Alle beugenden Methoden haben gemeinsam, dass Teilchen oder Strahlung auf eine kristalline Struktur treffen. Dies ist näherungsweise mathematisch mit einer ebenen Welle beschreibbar, die auf das Kristallgitter trifft. Die mathematische Lösung dieses Problems, also die Punkte mit hoher Beugungsintensität, sind dann der Fourier-Raum des Kristallgitters, der sogenannte reziproke Raum oder \vec{k} -Raum. Das Kristallgitter wird dann zum reziproken Gitter, hier gezeigt für die Einheitsvektoren:

$$\vec{K}_i = \frac{\vec{g}_j \times \vec{g}_k}{\vec{g}_i \cdot (\vec{g}_j \times \vec{g}_k)}$$

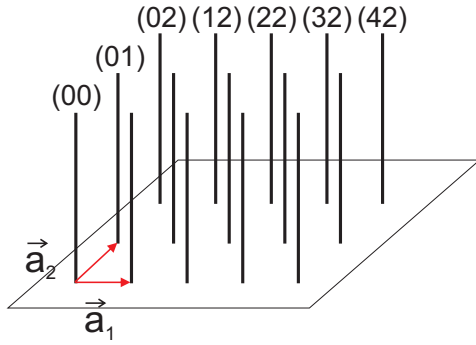


Abbildung 2.4.: Modell des Stangenwaldes im reziproken Raum einer Silizium Oberfläche

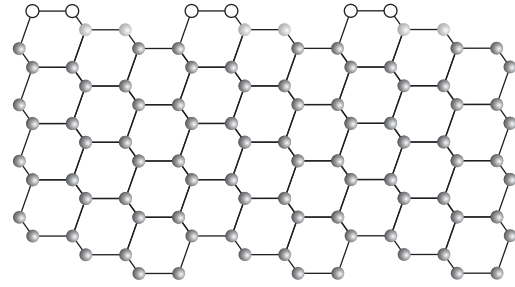


Abbildung 2.5.: Seitenansicht des Siliziumgitters einer 112-Oberfläche

Konstruktive Interferenz entsteht nur, wenn die Änderung des Wellenvektors bei der Streuung einem reziproken Gittervektor entspricht:³

$$\vec{k}_i - \vec{k}_f = \vec{K}$$

Diese Bedingung liefert also das aus Punkten bestehende Gitter des reziproken Raums. Für eine Oberfläche ändert sich der Aufbau des reziproken Raums nun aber, da die Oberfläche näherungsweise zweidimensional ist. Senkrecht zur Oberfläche ist die Periodizität unendlich (Oberhalb der Oberfläche), dadurch liegen die reziproken Gitterpunkte unendlich dicht beieinander, die Gitterpunkte werden zu Stangen und der reziproke Raum wird zu einem sogenannten Stangenwald. Die Stangen stehen senkrecht auf der Oberfläche und beinhalten die Punkte des reziproken Gitters. Eine Skizze eines Stangenwaldes ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Dieses Modell gilt allerdings nur für ideal glatte Oberflächen. Wie schon in Kapitel 2.1.2 gesehen, ändert sich insbesondere die \vec{k}_\perp -Richtung des reziproken Raums, wenn auf der Oberfläche Stufen vorhanden sind. Für ein Modell des reziproken Raums gehen wir davon aus, dass die Fehlneigung der Oberfläche nur in eine der Hauptrichtungen des Siliziumgitters zeigt, sodass wir nur einen zweidimensionalen Schnitt durch den reziproken Raum, senkrecht zu den Stufenkanten, betrachten müssen. Da die Stangen auf der jeweiligen Oberfläche senkrecht stehen, steckt dann in diesen Schnitten die volle Information über die Neigung der Oberfläche. Diese Schnitte werden im folgenden „Reciprocal Space Map“ oder kurz RSM genannt.

³Die sogenannte „Laue Bedingung“, nach Max von Laue, 1879-1960

2. Grundlagen

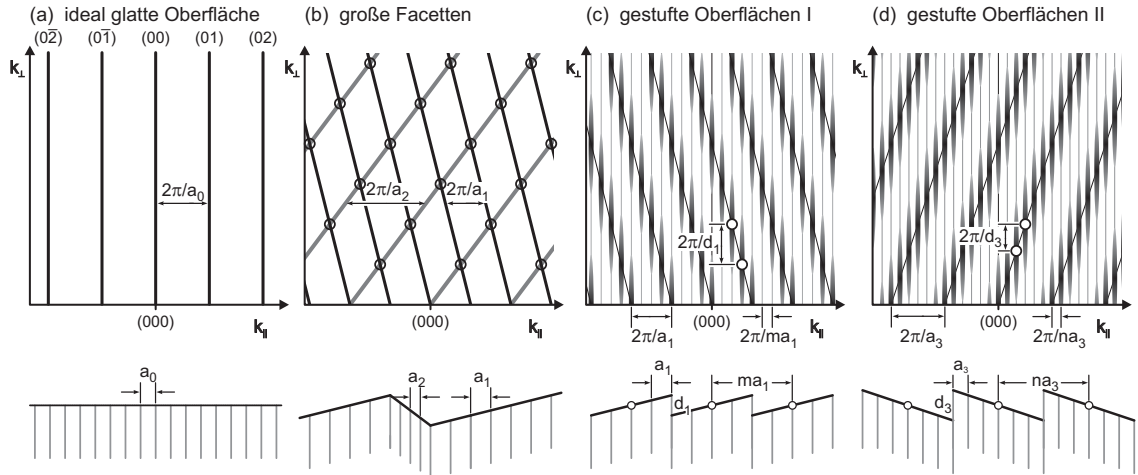


Abbildung 2.6.: Modell für den Aufbau des reziproken Raums bei gestuften/fehlgeneigten Oberflächen. Der reziproke Raum ändert sich von einfachen Stangen bei einer idealen Oberfläche (a), über gekreuzte Stangen bei zwei verschiedenen Facettentypen (b), zu mittleren Stangen aus Stangenstücken bei gestuften Facetten (c,d), wobei die mittlere Stange senkrecht auf der Richtung der Facetten, die Stangenstücke senkrecht auf der mittleren Oberfläche stehen. Die dünnen Linien der Stangenstücke und mittleren Stangen in (c,d) dienen nur der besseren Sichtbarkeit der verschiedenen Richtungen.

2.2.2. Reciprocal Space Mapping

Um den Aufbau des reziproken Raums zu verstehen bietet es sich an mit dem einfachen Idealfall einer glatten Oberfläche zu beginnen. Modelle für die verschiedenen Oberflächen sind in Abbildung 2.6 gezeigt. In Abbildung 2.6 a) ist unten eine Fläche mit der Gitterkonstante a_0 gezeigt. Der dazugehörige reziproke Raum ist jeweils darüber dargestellt, in diesem Fall senkrechte Gitterstangen im Abstand von $\frac{2\pi}{a_0}$. Sind auf der Oberfläche große⁴ Gebiete mit unterschiedlichen Richtungen vorhanden spricht man von Facettierung. Facetten sind gestufte Bereiche mit hohem Ordnungsgrad, wobei auch Terrassen der Einfachheit halber als Facetten bezeichnet werden. Der reziproke Raum besteht in diesem Fall aus der Überlagerung der Gitterstangen der einzelnen Bereiche, wie dargestellt in Abbildung 2.6 b). Jede Stangensorte steht wieder senkrecht auf „ihrer“ Facettenrichtung, der horizontale Stangenabstand ist jeweils durch das Reziproke der horizontalen Gitterkonstante gegeben, z.B. $\frac{2\pi}{a_1}$. Ist die Oberfläche gestuft, ändert sich der reziproke Raum drastisch (Abb. 2.6 c)): Die gestufte Fläche kann mathematisch als Faltung der Einheitszelle der Oberfläche a_1

⁴Größenreferenz ist immer die Gitterkonstante; „groß“ meint hier also viele Gitterkonstanten bis zur Transferweite [24, 25] des SPA-LEED

mit einer Kammfunktion der Periodizität $m \cdot a_1$ angesehen werden. Beachtet man das Faltungstheorem

$$\mathcal{F}(f * g) \propto (\mathcal{F}f) \cdot (\mathcal{F}g)$$

so folgt für den reziproken Raum, also die Fouriertransformierte der Oberfläche, dass sie aus der Multiplikation der beiden einzelnen Fouriertransformierten besteht. Intensität ist daher nur dort zu erwarten, wo beide Anteile deutlich größer als Null sind. In Beispiel 2.6 c) bilden die Reste der senkrechten Stangen nun eine neue Richtung, leicht nach links verkippt, senkrecht zu den Facetten. Bei normalen Beugungsbildern dieser Oberfläche spricht man in diesem Fall von Reflexaufspaltung, da anstelle eines Beugungsreflexes nun mehrere zu sehen sind. Die Aufspaltung, also der Abstand der senkrechten Stangen, berechnet sich aus dem Stufenabstand auf der Oberfläche zu $\frac{2\pi}{m \cdot a_1}$. Interessant ist an dieser Stelle, dass durch den Stufenabstand und die Neigung der Facetten, die Stufenhöhe auch festgelegt ist. Diese kann auch direkt im RSM abgelesen werden, über den vertikalen Abstand benachbarter Schnittpunkte von mittlerer und aufgespaltener Stangen wie in Abbildung 2.6 c) gezeigt.

Zum besseren Verständnis ist zusätzlich in Abbildung 2.6 d) eine gestufte Oberfläche, mit Facettenrichtung im Modell nach rechts, gezeigt. Im Vergleich der beiden Modelle kann man sehr gut die allgemeinen Regeln zum Aufbau von RSMs erkennen:

- Die Stangen stehen **immer** senkrecht auf der mittleren Oberfläche
- Der Stangenabstand ergibt sich aus der Größe der Einheitszellen der Oberfläche
- Bei sehr großen unterschiedlichen Bereichen auf der Oberfläche überlagern sich die Stangen
- Abstände im reziproken Raum \hat{L} berechnen sich aus zugehörigen Längen der Oberfläche L ⁵: $\hat{L} = \frac{2\pi}{L}$
- Bei gestuften Flächen spalten die Stangen auf, die neuen Mittel- oder Gesamtstangen stehen senkrecht auf den Facetten, die einzelnen Stangenstücke senkrecht auf der mittleren Oberfläche.

Um den Einfluss von Schwankungen der Stufenhöhe und des Stufenabstandes auf den reziproken Raum zu verstehen, wurden simulierte RSMs erstellt. (Siehe Kap. 2.3) In Abbildung 2.7 sind simulierte RSMs gezeigt, für eine Oberfläche, bestehend

⁵Vereinfachung gilt nur für einfach kubische Gitter oder hier für eine Oberfläche mit orthogonalem Gitter. Allg. siehe Kapitel 2.2.1

2. Grundlagen

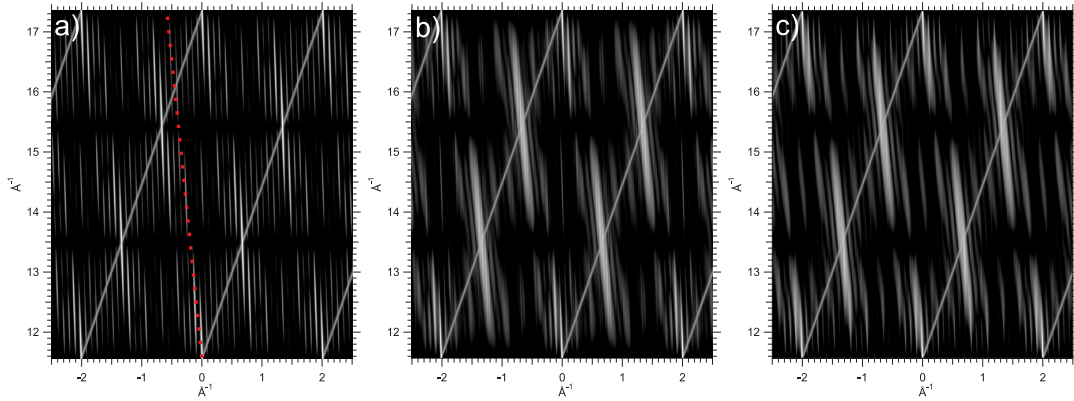


Abbildung 2.7.: Simulation der RSM der Oberfläche der experimentell gefundenen Phase H aus Kapitel 4.2. Die Oberfläche besteht aus (111) und gestuften (225) Facetten. a) zeigt den reziproken Raum der idealen Oberfläche, die (225) Richtung ist gestrichelt gekennzeichnet. In b) wurde der Stufenabstand variiert, in c) die Stufenhöhe

aus (111) und gestuften (225) Facetten. Dies entspricht der Oberfläche der Phase H der goldinduzierten Facettierung in Kap.4.2. In Abbildung 2.7 a) ist das Ergebnis für eine ideale Oberfläche zu sehen. Die Stufen der (225) haben alle einen Abstand von 22 Gitterplätzen und eine Höhe von 4,2 Einfachstufen. Im RSM kann man deutlich die durchgehenden (111) Stangen von den Stangenstücken der (225) unterscheiden. Zur besseren Sichtbarkeit ist die (225) Richtung mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet. Die Stangenstücke der (225) Facetten zeigen jeweils in die mittlere Oberflächenrichtung, in diesem Fall eine $(7\ 7\ 15)$ Richtung und sie haben einen horizontalen Abstand der dem Abstand der Stufen auf der Oberfläche entspricht. Im Teil b) der Abbildung wurde nun der Stufenabstand variiert. Die langreichweitige Ordnung geht dadurch teilweise verloren, die Stangenstücke der (225) werden deutlich breiter. Die Stufen sind noch gut zu erkennen und auch der mittlere Stufenabstand, der nicht verändert wurde, kann noch berechnet werden. In Teil c) wurde nun die Stufenhöhe variiert, der Stufenabstand aber festgehalten. Im RSM ist dies erkennbar durch die starke horizontale Ordnung der (225) Stangenstücke, die wie in a) wieder im gesamten Bild erkennbar sind. Die (225)-Gesamtstange lässt kaum mehr eine Ordnung erkennen, da sie aus der Überlagerung von Beugung an ca. 2 - 6-fach Stufen besteht. Die (111) Stange ist hiervon unbeeinflusst immer noch scharf und durchgehend, da sie von einer idealen Facette stammt. Im RSM lassen sich also wie hier gesehen Unordnung der Stufenhöhen und Stufenabstände getrennt erkennen und analysieren.

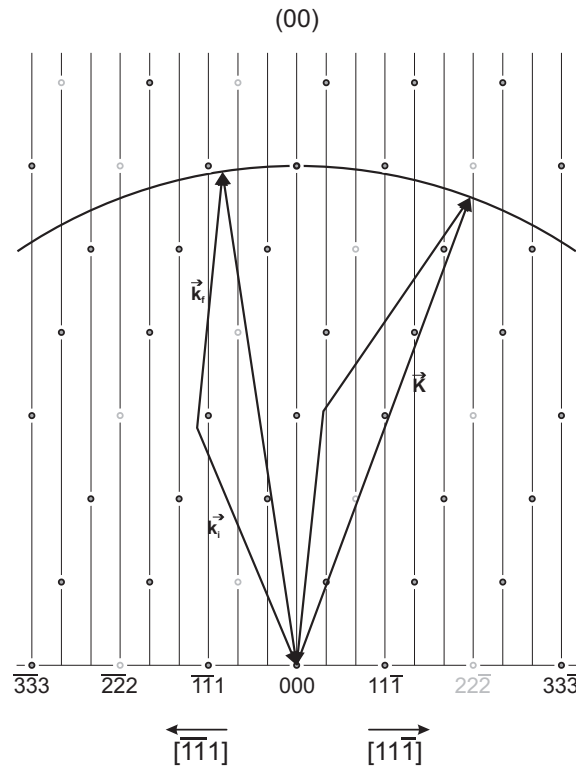


Abbildung 2.8.: Ewaldkonstruktion im reziproken Raum der Si(112) Fläche. Der Winkel zwischen einfallendem Strahl \vec{k}_i und ausfallendem Strahl \vec{k}_f ist durch die Apparaturgeometrie auf 7° festgelegt. Der Streuvektor $\vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ dreht sich beim Scan um den Ursprung und tastet dabei den reziproken Raum ab.

2.2.3. Die Ewaldkonstruktion

Bei einer Beugungsmessung werden nun unterschiedliche Bereiche des reziproken Raums abgebildet. Um diese zu identifizieren, ist das Modell der Ewald - Kugel⁶ hilfreich. In Abbildung 2.8 ist die Konstruktion für die Si (112) Fläche gezeigt: Die ein- und ausfallenden Wellenvektoren \vec{k}_i und \vec{k}_f stehen in einem festen Winkel zueinander, dem Winkel zwischen Elektronenkanone und Detektor also 7° . Da Impulserhaltung gilt und elastische Streuung betrachtet wird, haben auch beide die gleiche Länge. Während einer Messung befindet sich der Streuvektor \vec{K} also stets auf der Ewald - Kugel. Dieses Verhalten ist auch bei LEED vorhanden, wird jedoch dadurch ausgeglichen, dass die Detektion der Elektronen mit einem kugelförmigen Leuchtschirm geschieht. Durch die scannende Technik^[54] beim SPA-LEED ist dies nicht möglich und führt so zu Abbildungsverzerrungen insbesondere am Rand des

⁶Nach Paul Peter Ewald 1888-1985

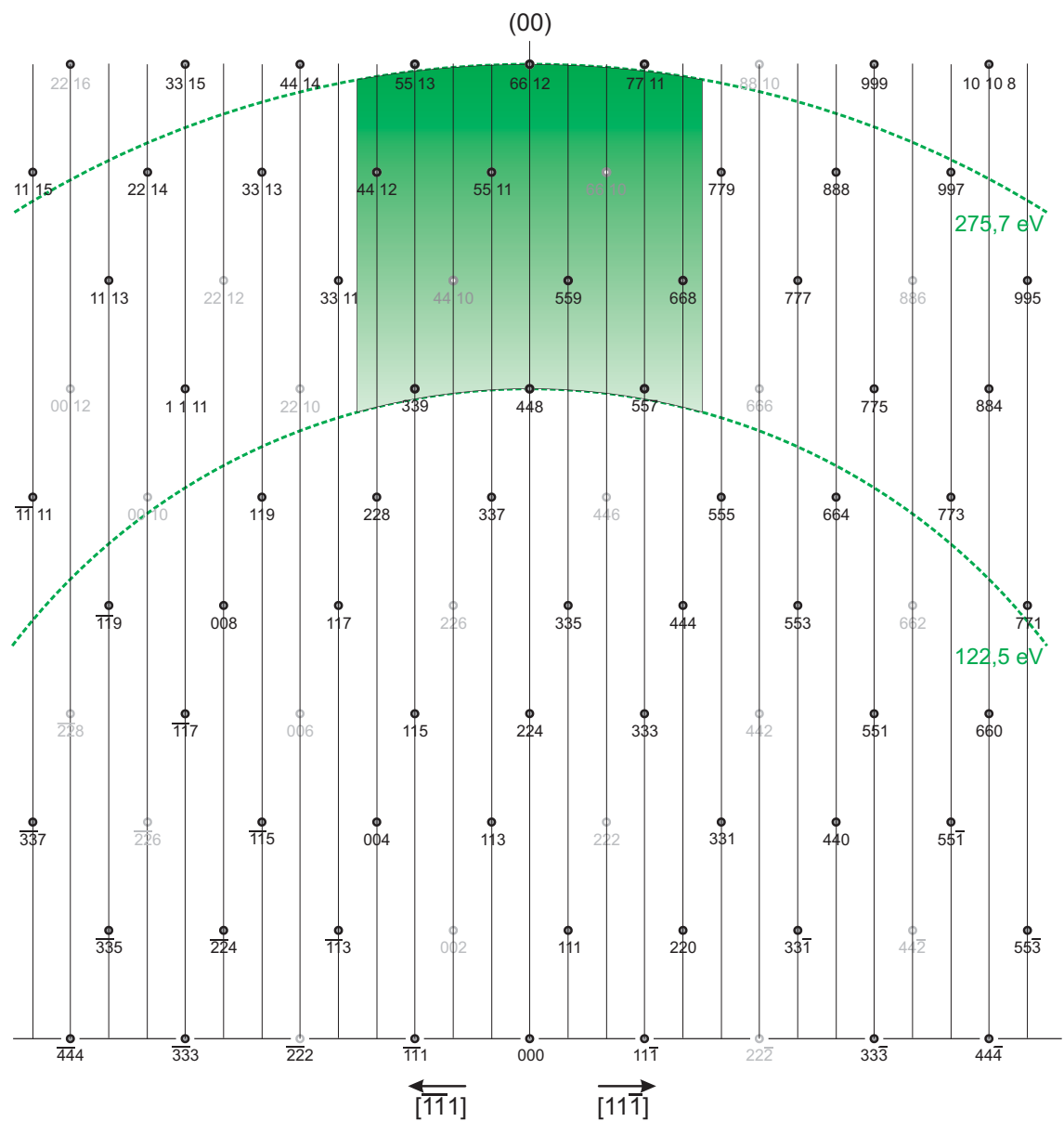


Abbildung 2.9.: Reziproker Raum der Silizium (112) Oberfläche mit eingezeichnetem Messbereich bei RSM Messungen. Durch die Krümmung der Ewald - Kugel entsteht eine Ortsabweichung am Rand des Messbereiches. Diese ist größer für den unteren Rand des Messbereiches, da der Radius der Ewald - Kugel dort geringer ist.

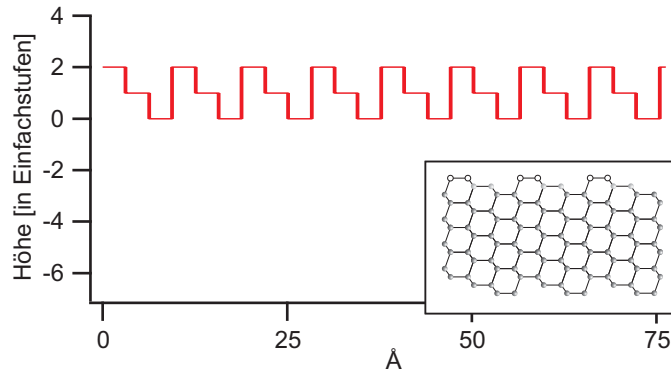


Abbildung 2.10.: Höhenverteilung einer idealen eindimensionalen Si-(112) Oberfläche zur Simulation von RSMs. Das Modell der truncated bulk Oberfläche ist zum Vergleich im inset gezeigt.

Messbereichs[25]. In Abbildung 2.9 ist der reziproke Raum der Si (112) Oberfläche gezeigt, inklusive des Bereiches der in dieser Arbeit bei RSMs abgebildet wird. Die Abweichung von einem rechteckigen Ausschnitt des reziproken Raums ist deutlich zu sehen, sie ist bei geringeren Energien größer durch die stärkere Krümmung der Ewald - Kugel. Dieser Fehler wird nach der Messung teilweise korrigiert, indem eine lineare Korrektur auf die Messdaten angewandt wird. Die Breite der Messdaten wird dazu um 1.7% vergrößert, sodass die nächsten Hauptreflexe, in Abbildung 2.9 z.B. der (557)-Reflex, auf der richtigen horizontalen Position liegen. Die vertikale Position wird nicht korrigiert. Durch die Korrektur erreicht man eine Winkelgenauigkeit der Facettenstangen von etwa 0.2° was als ausreichend genau angesehen wird.

2.3. Simulation des reziproken Raums

Um die Auswirkung von Änderungen der Probenoberfläche auf unsere Messergebnisse besser zu verstehen, wurde mit der Software „Igor Pro“ der Firma Wavemetrics (www.wavemetrics.com) eine Routine entwickelt um, basierend auf einer gegebenen eindimensionalen Oberfläche, die zugehörige reciprocal space map (RSM) zu errechnen. Wie schon in Kap. 2.2 gesehen, ist der reziproke Raum die Fouriertransformierte der Oberfläche. Um diese zu berechnen wird zunächst als Modell eine eindimensionale Oberfläche für die jeweilige Oberfläche erzeugt. Diese kann perfekt geordnet, oder auch über Zufallsfunktionen mit Unordnung versehen sein. Der einfachste Fall einer idealen Si-(112) Oberfläche ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Die Höhen sind dort in Vielfachen einer Si-(112) Einfachstufe angegeben, was 1.11 Å entspricht. Um die Fou-

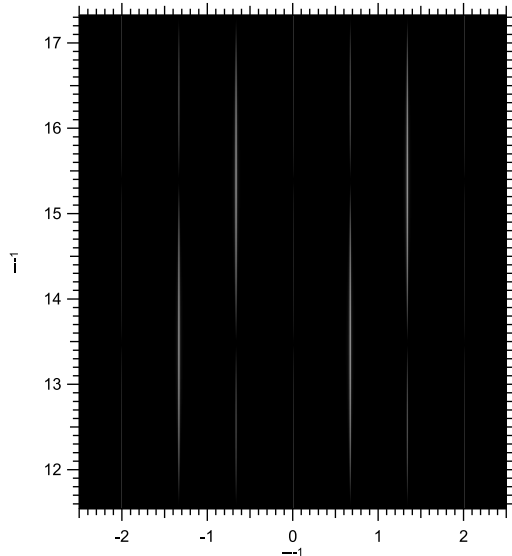


Abbildung 2.11.: Ergebnis der Fouriertransformation der idealen Si(112) Oberfläche aus Abbildung 2.10. Die Hauptstangen sind Deltafunktionen und daher schlecht zu erkennen.

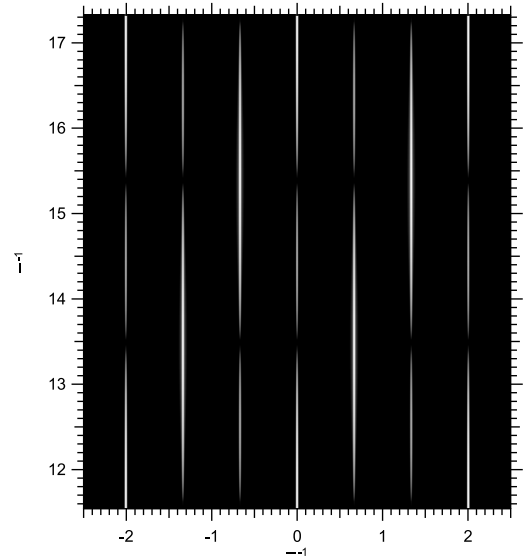


Abbildung 2.12.: RSM wie voriges, nur mit einer Gaußkurve gefaltet um die real vorhandene Breite der Instrumentenfunktion des SPA-LEED mit in die Simulation einzubeziehen

riertransformation dieser Oberfläche zu berechnen wird der „fast fourier transform“ (FFT) Algorithmus benutzt, der eine auf Rechengeschwindigkeit optimierte Form der diskreten Fouriertransformation darstellt. Das Ergebnis der Fouriertransformation wird als Quadrat der Amplitude ausgegeben, um den Messdaten zu entsprechen. Die FFT wird nun für jede Phase berechnet und die eindimensionalen Ergebnisse zu einem zweidimensionalen RSM zusammengesetzt. Das Ergebnis zur idealen Si(112) ist in Abbildung 2.11 gezeigt. Man erkennt die (112) Stangen und die gute Übereinstimmung mit dem theoretischen reziproken Raum aus Kapitel 2.2.3. Was auffällt, sind die Deltafunktionsartigen reziproken Hauptgitterstangen, die von den realen Messergebnissen abweichen. Diese Deltapeaks entstehen aufgrund der perfekten Ordnung der Oberfläche, was bei realen Oberflächen natürlich nicht zutrifft. Da das SPA-LEED zusätzlich eine Instrumentenfunktion⁷ von etwa 0.01 \AA^{-1} Halbwertsbreite aufweist, wird in der Simulation das Ergebnis der Fouriertransformation mit einer Gaußkurve gefaltet, die eine Halbwertsbreite der Instrumentenfunktion entsprechend aufweist. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.12 zu sehen und entspricht einem typischen simulierten RSM. Dort sind auch einige Unterschiede zwischen Simulation und Messdaten zu erkennen. Durch die eindimensionale Darstellung des

⁷Das reziproke Analogon zur Transferweite[24]

Oberflächenmodells ergeben sich Abweichungen, da z.B. die Einheitszellen der modellierten Oberfläche nur durch ihren Höhenverlauf, also ihre Stufenstruktur, festgelegt werden. Dies hat zur Folge, dass bei ganzen Phasen nur Intensität bei den Hauptreflexen zu sehen ist und alle anderen Stangen verschwinden. In Abbildung 2.12 ist dieses Verhalten für den oberen und unteren Rand, also Phase 2 und 3, zu sehen. Dieses Problem folgt aus der Definition der Phase (Kap. 2.1.2), da bei ganzer Phase die Stufenhöhen quasi verschwinden und damit nur die Gitterkonstante als Periodizität sichtbar ist. Bei einer perfekten eindimensionalen Oberfläche verschwindet daher in der Fouriertransformation, wie auch bei der Elektronenbeugung, die Intensität außerhalb der Braggpunkte.

2.4. Silizium Oberflächen

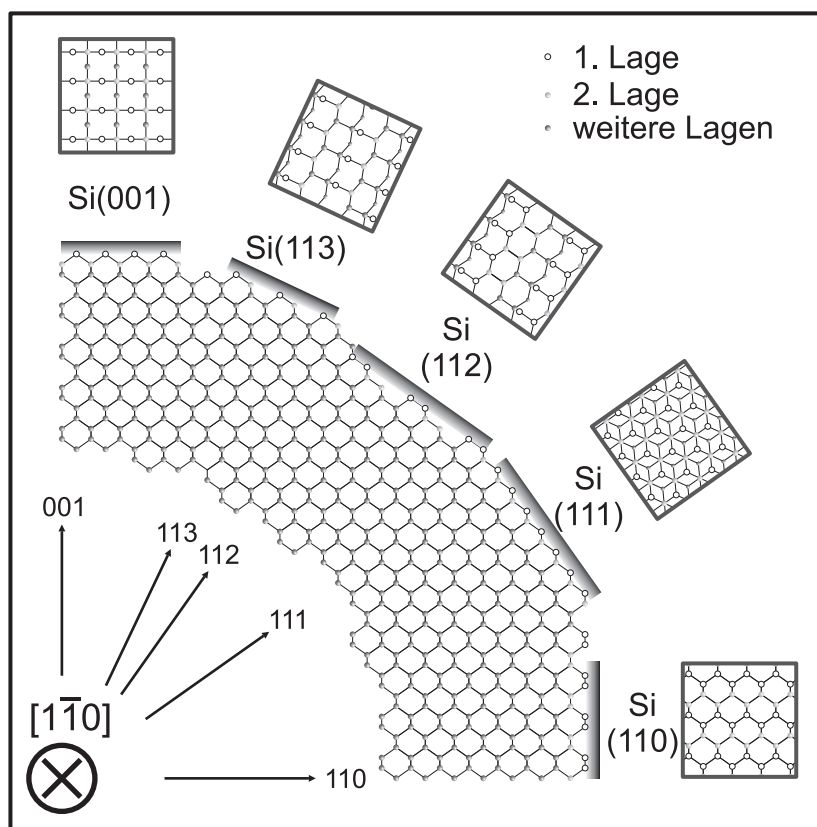


Abbildung 2.13.: Übersicht über die wichtigen Silizium Oberflächen, von (001) bis (110), jeweils in Seitenansicht und Draufsicht, Maßstabsgetreue Skizze mit $1\text{cm} \hat{=} 1\text{nm}$

2. Grundlagen

Silizium steht in der vierten Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente. Es ist mit 25.8% Anteil das häufigste Element der Erdkruste und nach Sauerstoff, das zweithäufigste überhaupt. Silizium zeigt wie das Wasser eine Dichteanomalie, seine Dichte ist also im flüssigen Zustand höher als im festen. Als Silikat ist Silizium wichtig für den menschlichen Knochenbau und kann beispielsweise durch Bier aufgenommen werden, welches einen unter Lebensmitteln vergleichbar hohen Siliziumgehalt hat[28]. Silizium ist ein Elementhalbleiter mit einer Bandlücke von 1.12 eV bei Raumtemperatur.[42] Silizium bildet, ähnlich wie beim Kohlenstoff, sp^3 -Hybridorbitale und damit vier symmetrische Bindungen. Es wächst daher auch in der Diamantstruktur, in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter (fcc).[70] Technisch wird die Silizium (001) Oberfläche als Grundmaterial der meisten Produkte der Halbleiterindustrie, z.B. integrierter Schaltungen wie Prozessoren und Solarzellen genutzt. In Abbildung 2.16 ist ein Schnitt durch das Siliziumgitter senkrecht zur $[1\bar{1}0]$ Richtung gezeigt. Die Skizze ist maßstabsgetreu mit $1\text{ cm} \hat{=} 1\text{ nm}$. Man sieht die verschiedenen Oberflächen im Schnitt und in der Draufsicht.

2.4.1. Die Silizium (112) Ausgangsfläche

Ein Modell für die bulk-terminated Silizium (112) Oberfläche ist in Abbildung 2.13 gezeigt. Die Atome liegen in $[\bar{1}11]$ Richtung auf drei Ebenen, mit jeweils 1.11 Å Höhenunterschied, was im weiteren auch als Einfachstufen bezeichnet wird. Die Silizium (112) Oberfläche könnte man auch als eine 19.47° fehlgeneigte Si(111) Oberfläche betrachten. Sie besteht aus drei (111) Einheitszellen und einer (001)-artigen Stufe. Die Einheitszelle ist damit $9.41\text{ Å} \times 3.84\text{ Å}$ groß und hat drei freie Bindungen. Die reine Silizium (112) Oberfläche ist daher nicht stabil. Sie bildet verschiedene Facettentypen aus um die Oberflächenenergie abzusenken. Nach Baski et al. [2] zerfällt die Oberfläche in (337) und (111) Facetten, die sich auf der Oberfläche abwechseln. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen legen allerdings Nahe, dass die Kombination aus (337) und (111) Facetten nur einen Sonderfall darstellt. Daher soll die (112) Oberfläche nun Anhand von STM und SPA-LEED Messungen genauer betrachtet werden.

Die erste theoretische Analyse der (112) Oberfläche stammt von Chadi [7], und vermutete die Bildung von Dimeren entlang der Stufenkanten ($[1\bar{1}0]$ Richtung). Es wurden einige LEED und STM Studien durchgeführt [30, 68, 4, 5, 58] die die Bildung einer (1x2)-Rekonstruktion bestätigten und Streifen parallel zu den Stufen-

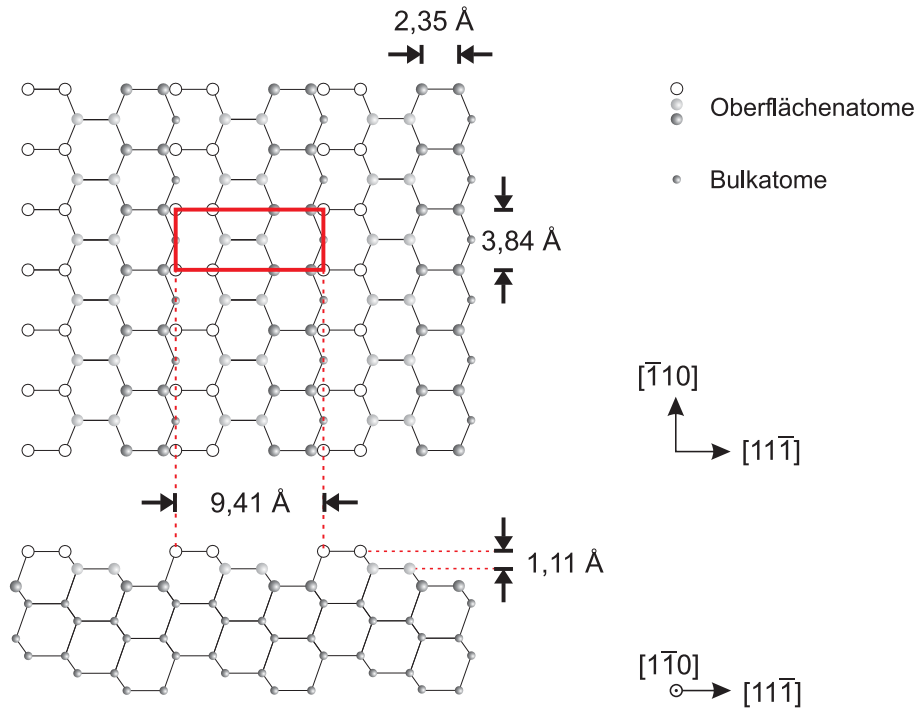


Abbildung 2.14.: Si (112) truncated bulk Oberfläche in Drauf- und Seitenansicht. Die Einheitszelle und Stufenhöhe sind eingezeichnet.

kanten, mit verschiedenen Abständen fanden. Yang und Williams^[75] untersuchten den Einfluss von Kohlenstoff auf die Oberfläche und konnten zeigen, dass eine (4x2)-Rekonstruktion, die einige vorherige Publikationen erwähnt hatten, auf Kohlenstoffverunreinigungen der Oberfläche zurückzuführen ist. Die erste Untersuchung der Facettierung stammt von Baski et al. ^[2] und konnte die Streifen auf der Oberfläche als (337) Facetten identifizieren. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Publikation von Baski et al. die erste ist, die die Fehlneigung der verwendeten Proben erwähnt und mit 0.5° angibt. Weiter werden (111) Facetten beobachtet, die je nach Größe (5x5)^[3] oder (7x7)^[60] rekonstruiert sind. Baski et al. sahen, dass es eine starke Tendenz gibt, dass Stufen an Defekten zusammenlaufen und unterteilten die Oberfläche daher in zwei Typen, die in der Nähe von Defekten bzw. weiter entfernt davon auftreten. Die weit von Defekten entfernten Bereiche identifizierten Sie mit der idealen (112) Oberfläche. STM Daten der Silizium (112) Oberfläche sind in Abbildung 2.15 gezeigt. Das obere Bild hat eine Größe von $86 \times 96 \text{ nm}^2$ und wurde bei -2 V Probenspannung aufgenommen, zeigt also besetzte Zustände der Oberfläche. Die verschiedenen Facettentypen der Oberfläche sind mit Nummern markiert und im unteren Bereich vergrößert dargestellt. Die Vergrößerungen zeigen jeweils Berei-

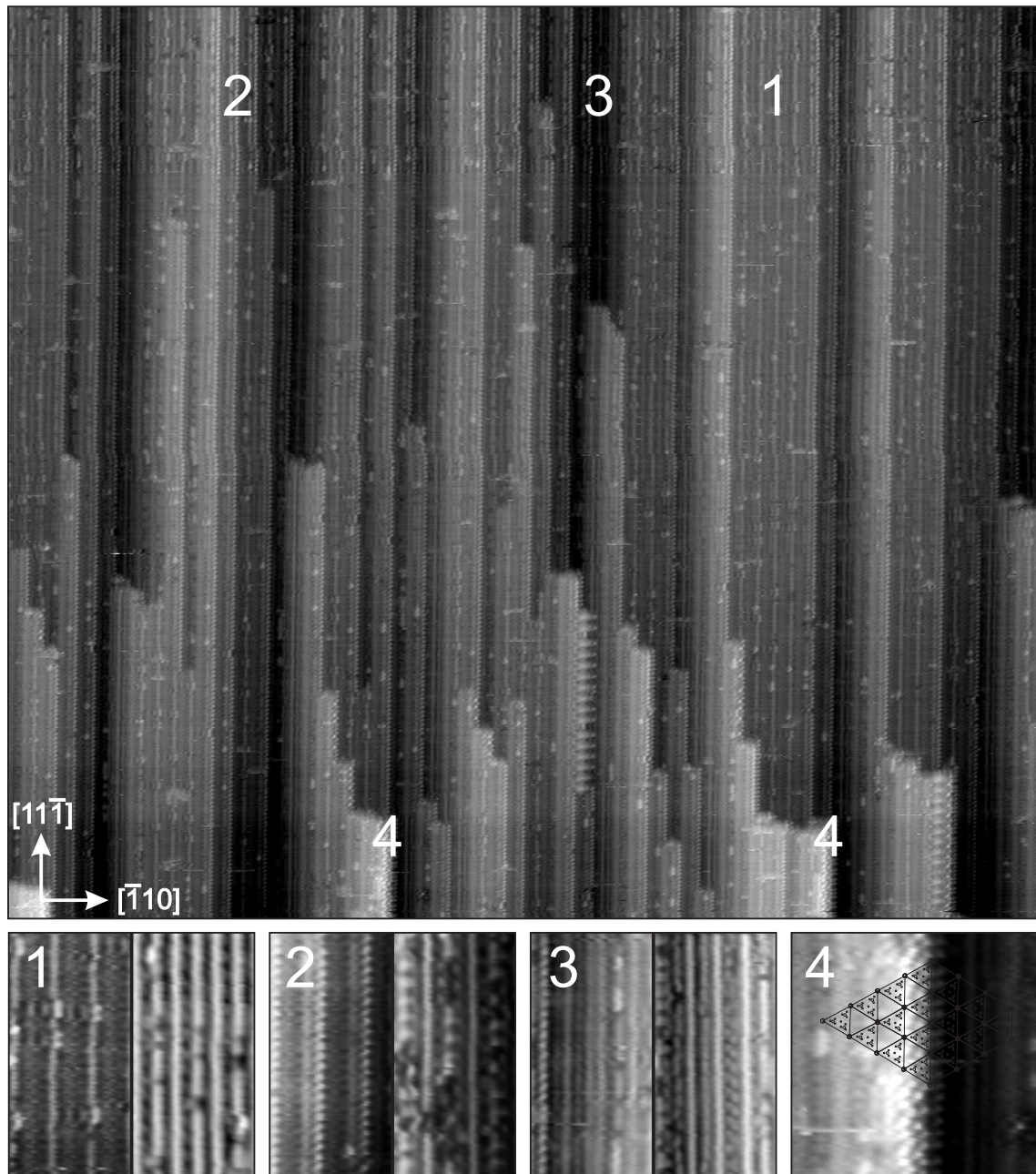
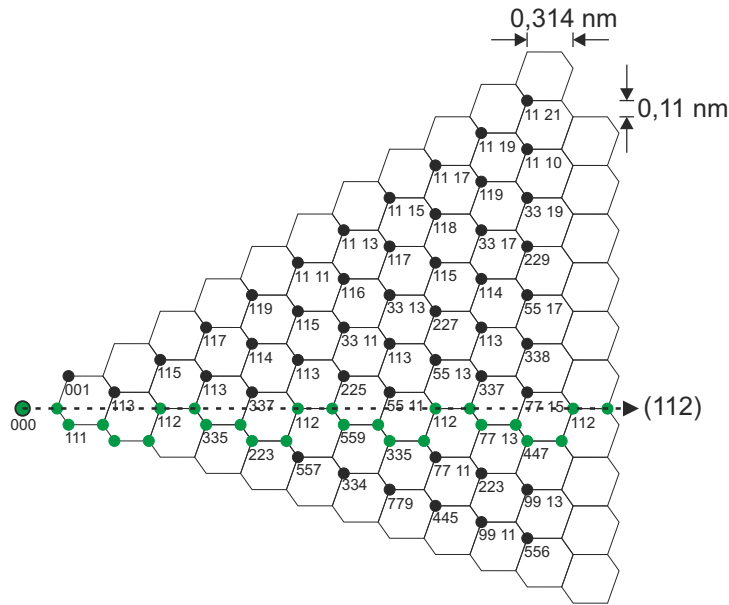


Abbildung 2.15.: STM Daten der reinen Si(112) Oberfläche. Die verschiedenen Facettentypen der Oberfläche sind mit Nummern markiert und im unteren Bereich vergrößert dargestellt. Die Vergrößerungen zeigen bei 1 bis 3 jeweils links die besetzten und rechts die unbesetzten Zustände, bei Typ 4 ist ein Modell der (7×7) Rekonstruktion über die Daten gelegt.



Fläche	Winkel	a (nm)
(115)	-19,47°	0,9978
(113)	-10,025°	0,637
(225)	-5,77°	1,103
(55 12)	-4,76°	2,676
(337)	-4,04°	1,572
(55 11)	-2,53°	2,512
(77 15)	-1,84°	3,453
(112)	0°	0,471
(335)	5,05°	1,26
(557)	10,025°	1,91
(111)	19,47°	0,333

Abbildung 2.16.: Gitterpunkte bzw. Facettenorientierungen des realen Siliziumgitters in Seitenansicht, ausgehend von der waagrecht gezeichneten (112) Oberflächenrichtung. Die Gitterpunkte sind nach dem kleinsten in dieser Richtung liegenden Punkt benannt, sodass alle zu einer Richtung gehörenden Punkte die gleiche Bezeichnung tragen. Zusätzlich sind ausgehend von der [112]-Richtung die Winkel für einige Richtungen angegeben.

che von $5 \times 10 \text{ nm}^2$, wobei der rechte Teil den Facettentyp bei 2 V Probenspannung zeigt, also die unbesetzten Zustände.⁸ Das obere Bild zeigt den Sonderfall eines Bereiches mit auslaufenden Stufen am unteren Rand, die durch die Fehlneigung unserer Proben, $0,14^\circ$ in $[\bar{1}10]$ Richtung, entstehen. Am oberen Rand sieht man die Konfiguration, die ansonsten bei den meisten Messungen gefunden wurde. Der Facettentyp 1 ist die auch von Baski beschriebene (337)-Facette, mit einem charakteristischen Streifenmuster und einer Periodizität von 1.6 nm. Zu den verschiedenen Facettenrichtungen siehe auch Abbildung 2.16. Der Typ 2 zeigt senkrechte Reihen von Erhöhungen im Abstand von 0.4 nm, was näherungsweise der Einheitszellengröße von 3.84 \AA in dieser Richtung entspricht. Rechts von dieser Reihe liegt die Oberfläche 3.2 \AA tiefer was einer Dreifachstufe (3.33 \AA sehr nahe kommt). Mit dem Abstand der Reihen von 1.9 nm führt dies zu einer (557)-artigen Facette. Diese besteht aus zwei (112) Zellen mit einer Dreifachstufe und ist von der [112]-Richtung aus 10° in [111]-Richtung geneigt. Typ 3 schließlich ist jeweils an den tiefsten Stellen der Oberfläche zu finden. Er folgt immer auf eine Stufenkante, wie von Typ 2,

⁸Die Messungen wurden zum Teil an verschiedenen Proben durchgeführt

2. Grundlagen

und besteht aus zwei Streifen mit jeweils einem schwachen Mittelstreifen, gefolgt von einem Doppelstreifen, der in den unbesetzten Zuständen aus schrägen Erhöhungen besteht. Die Länge des Typs 3 senkrecht zu den Stufenkanten beträgt 2.4 nm und da er deutlich ansteigt, könnte er einer [335] Richtung entsprechen. Die Länge entspricht zwei Zellen davon, (2.5 nm) es handelt sich also um eine (66 10)-Facette. Eine (559) Facette wäre auch möglich (Länge 2.2 nm) aber aufgrund der geringeren Steigung von nur 2.9° im Vergleich zu 5.1° der (335) unwahrscheinlich, da dieser Typ ungefähr die halbe Steigung des Typs 2 aufweist, was ziemlich gut der Steigung der (66 10) entspricht. Bei Typ 4 schließlich handelt es sich um (111) Facetten, leicht erkennbar an der charakteristischen DAS-Struktur[3] der sich ausbildenden Rekonstruktion, die analog zur bekannten (7×7) Rekonstruktion aufgebaut ist. Unten rechts in Abbildung 2.15 ist der Bereich vergrößert dargestellt, zusätzlich sind einige Einheitszellen eingezeichnet. Man erkennt die gute Übereinstimmung und die drei charakteristischen Adatome pro Einheitszelle. Das unterste „cornerhole“ im skizzierten Bereich ist durch eine zusätzliche Atomreihe verschoben und liegt somit nicht im Raster. Baski et al. sahen größtenteils (7×7) rekonstruierte Reihen, was mit deren geringerer Kühlgeschwindigkeit der Proben, nach der flash Desorption der Oxidschicht, zu erklären ist. Durch das langsame Abkühlen bei Temperaturen um 800° ist die Diffusion auf der Oberfläche hoch und dadurch die Bildung der energetisch günstigeren (7×7) trotz des höheren Materialtransports möglich. Die Bereiche treten allerdings ausschließlich an auslaufenden Stufen auf und nicht im gesamten Bereich wie bei Baski. Vergleicht man die Fehlneigung der Proben parallel zu den Stufenkanten ($[11\bar{1}]$ Richtung) so stellt man fest, dass die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Proben deutlich besser orientiert sind und daher nur ca. $1/3$ der bei Baski vorhandenen Stufen aufweisen. Diese Überlegung und das von Baski beschriebene „step pinning“ an Defekten, kann dazu führen, dass ein Großteil der Oberfläche eine andere Konfiguration einnimmt als in unserem Fall, nämlich die schon beschriebene (337) und (111) Kombination.

2.4.2. SPA–LEED Analyse der reinen Si(112) Oberfläche

Im Beugungsbild Abbildung 2.17 sind, trotz der logarithmischen Darstellung und erhöhtem Kontrast, nur sehr schwache waagerechte Streifen mit Fünftel-Periodizität zu erkennen. Es sind also nur sehr kleine und wenige Bereiche mit fünffacher Periodizität in $[\bar{1}10]$ Richtung vorhanden, also parallel zu den Stufenkanten. Diese

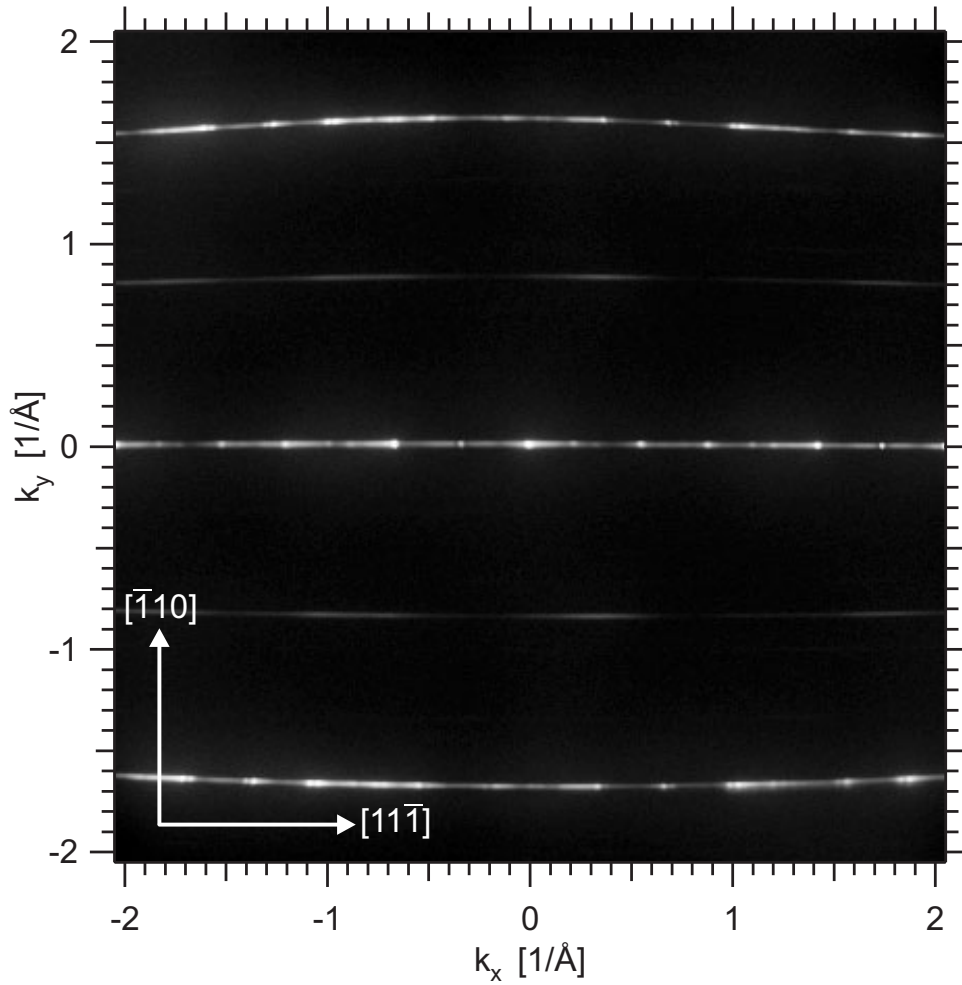


Abbildung 2.17.: SPA-LEED Beugungsbild der reinen Si(112) Oberfläche. Die Streifen in $[11\bar{1}]$ -Richtung zeigen eine nur schwach ausgeprägte Ordnung.

Beobachtung passt zu den STM Messungen und bestätigt, dass die rekonstruierten Bereiche die Ausnahme darstellen. Um mehr Informationen über die reine Oberfläche zu bekommen wurden RSMs erstellt. Ein solches ist in Abbildung 2.18 gezeigt. Man erkennt den hohen Grad an Unordnung und kurze senkrechte Stangenstücke. Dieses zeigt, dass im Mittel eine $[112]$ Richtung auf der Oberfläche vorliegt und gestufte Facetten vorhanden sind. Besser erkennbar sind die Regelmäßigkeiten im Inset, dort ist das RSM auf ein Fünftel in der Höhe gestaucht. Eine besondere Richtung kann jedoch auch dort nicht angegeben werden. Intensivere Stangenstücke befinden sich in $[111]$ Richtung, dies ist allerdings nicht erstaunlich, da die (112) Fläche eine fehlgeneigte (111) darstellt und so auch aus (111) Einheitszellen besteht. Insgesamt kann also festgehalten werden, dass die reine (112) Oberfläche aus mehreren Fa-

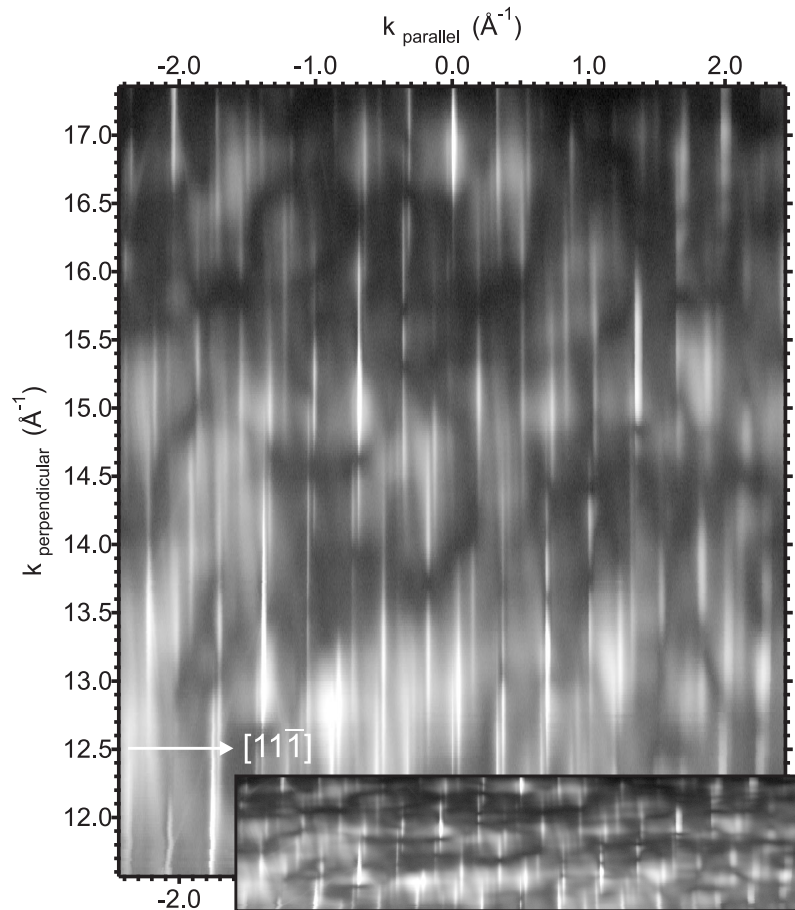


Abbildung 2.18.: RSM der reinen Si(112) Oberfläche. Zur besseren Sichtbarkeit der Facetten ist das RSM noch einmal, auf ein Fünftel der Höhe gestaucht, in Inset angegeben. Zu erkennen ist hauptsächlich eine mittlere (112) Richtung und ansonsten keine besonders bevorzugte Richtung.

cettentypen besteht, die keine große Ordnung aufweisen. (111)-Facetten sind nur in sehr geringem Maße vorhanden, was darauf zurückgeführt wird, dass sie nur an auslaufenden Stufen, bedingt durch die Probenfehlneigung, auftreten.

3. Der Experimentelle Aufbau

3.1. Die Meßapparatur

Die UHV-Apparatur „Quantum“, dargestellt in Abbildung 3.1 besteht aus 3 Kammern, die mit Hand- bzw. pneumatisch betriebenen Schiebern voneinander getrennt sind. Die Proben werden über magnetisch betätigte Transferstäbe zwischen den Kammern transportiert.

Der Druck in Haupt- und STM-Kammer beträgt $1 - 2 \times 10^{-10} \text{ mbar}$, um saubere Oberflächen während der Messung zu garantieren. Bei einem Druck von 10^{-6} mbar wäre die Oberfläche, unter der Annahme dass alle auftreffenden Atome haften bleiben, schon nach einer Sekunde vollständig mit Adsorbatatomen bedeckt. Bei unseren Bedingungen und der realistischeren Annahme, dass nicht alle Atome adsorbieren, können wir im Idealfall mehrere Stunden von nicht beeinträchtigten Oberflächen ausgehen. Die Kammern sind im einzelnen:

- Die Schleusenkammer, in der die Proben durch direkten Stromdurchgang und neue STM Spitzen durch Heizen mit Glühwendeln ausgegast werden, gepumpt durch eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe.
- Die Hauptkammer, mit einem Manipulator um die Proben zur Präparation vor die Verdampfer und zur Untersuchung mit dem SPA-LEED vor dasselbe zu fahren, insgesamt drei verschiedenen Verdampfern, dem schon erwähnten SPA-LEED und einem Quadrupolmassenspektrometer. Gepumpt wird die Hauptkammer durch eine Ionengetterpumpe mit zusätzlichem Titansublimator.
- Die STM-Kammer, mit eingebautem STM der Firma Omicron, einer Probengarage für drei Proben und einer Halterung für einen Ersatz-Piezoscanner mit STM-Spitze. Die STM-Kammer wird wie die Hauptkammer mit einer Ionengetterpumpe mit Titansublimator betrieben.

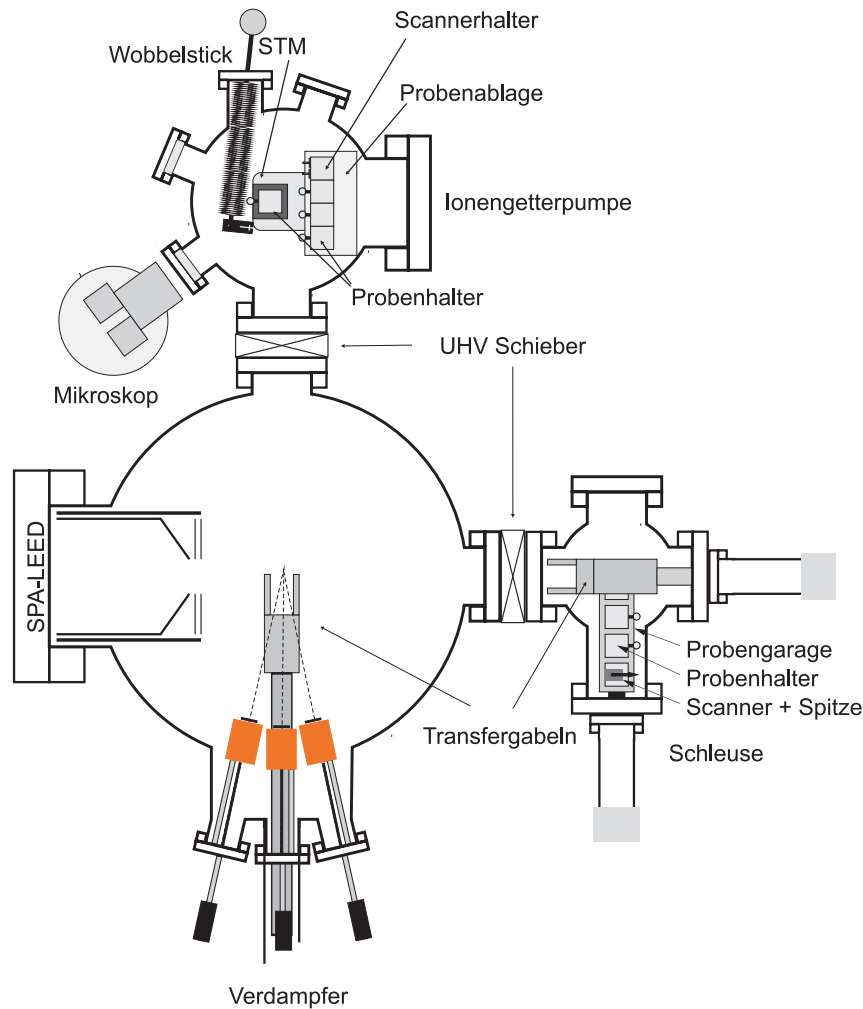


Abbildung 3.1.: Schema der Messapparatur Quantum

3.2. Das SPA-LEED

Um die Profile von Beugungsreflexen analysieren zu können, reicht die Auflösung eines normalen optischen LEED, bei der die gebeugten Elektronen auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht werden nicht aus. Daher wurde das SPA-LEED entwickelt [54]. Ein Schnitt durch ein SPA-LEED ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Die größten Unterschiede zu einem optischen LEED bestehen in der s-förmigen Bahn der Elektronen, die durch variable Spannungen an den Oktopolplatten verändert wird und so durch Variation des Auftreffwinkels ein Scan durch den \vec{k} -Raum erfolgt. Die Auftreffstelle der Elektronen bleibt dabei erhalten. Die gebeugten Elektronen werden nach einer weiteren s-förmigen Bahn im Channeltron detektiert. Da der Winkel zwischen den einfallenden und detektierten Elektronen durch die Anordnung von Elektronenkanal-

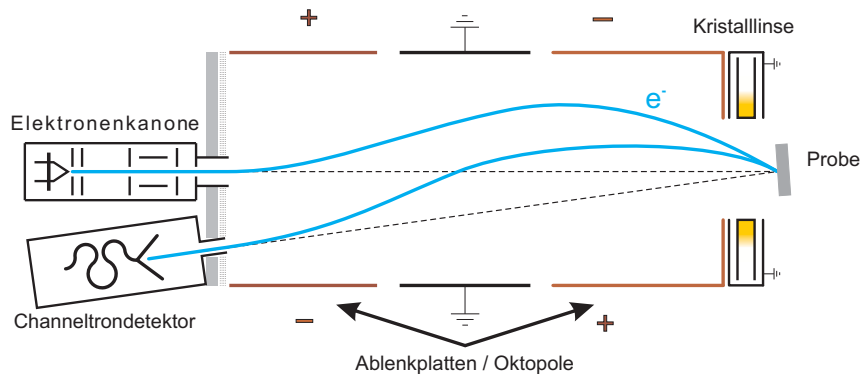


Abbildung 3.2.: Schematischer Aufbau des SPA-LEED. Die Elektronen bewegen sich auf einer parabelförmigen Bahn zur Probe und auf einer ähnlichen Bahn zurück, wo sie im Channeltron detektiert werden. Die Fokussierung des Elektronenstrahls geschieht über zwei elektrostatische und eine Magnetlinse.

ne und Channeltron auf 7° festgelegt ist, ergibt sich eine andere Ewaldkonstruktion als für ein optisches LEED. Die Ewaldkonstruktion ist in Abbildung 2.8 gezeigt. Der Streuvektor $\vec{K} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ bewegt sich auf einer Kreisbahn um den Ursprung, deren Radius doppelt so groß ist wie beim optischen LEED, daher ist die Auflösung höher und der mögliche Scanbereich größer. Die Aufnahme eines Beugungsbildes geschieht über einen PC, die Spannung an den Oktopolplatten wird variiert und das Channeltron wird ausgelesen. So werden geringfügig verzerrte eindimensionale Scans des reziproken Raumes erzeugt, die zu einem Bild zusammengesetzt werden.

Auf die experimentelle Technik um mit Hilfe des SPA-LEED Reciprocal Space Maps aufzunehmen, soll hier nicht weiter eingegangen werden, da diese detailliert von F. Meyer zu Heringdorf beschrieben wurde.^[45]

3.3. Probenpräparation

Bei unseren Messungen verwendeten wir hochohmige, also nur sehr schwach mit Phosphor (n-)dotierte Silizium (112) Wafer, so dass der spezifische Widerstand $\rho > 30 \Omega cm$ beträgt. Die Wafer wurden mit einem Diamant angeritzt und dann gebrochen. Die Probengröße liegt bei ungefähr $14 \times 5 mm^2$. Nach dem Brechen wurden die Proben vorsichtig mit Ethylalkohol abgewischt und in den Probenhalter eingebaut. Die Proben wurden dann 24 Stunden bei etwa $600^\circ C$ in der Schleusenkammer ausgegast, bei einem Druck $\leq 10^{-6} mbar$. Nach dem Transfer in die Hauptkammer

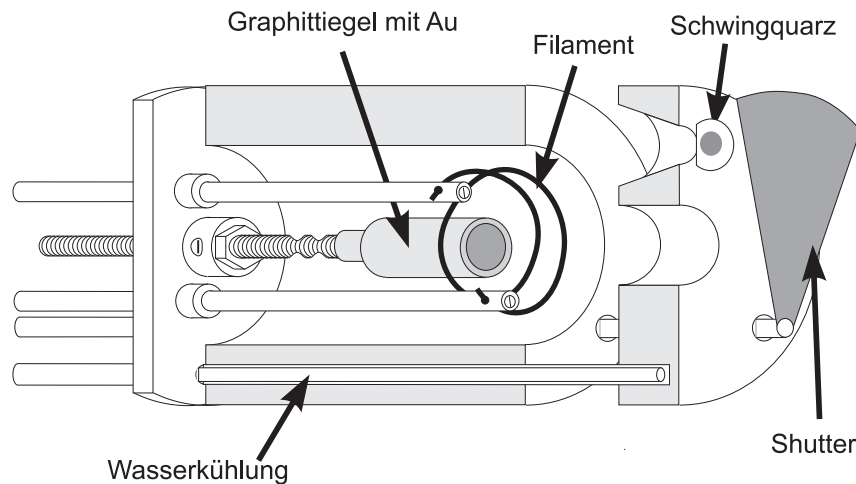


Abbildung 3.3.: Schematischer Aufbau des Goldverdampfers. Der Graphittiegel befindet sich in einem wassergekühlten Kupferblock. Er wird per Elektronenstoßheizung betrieben.

wurden die Proben „geflasht“, d.h. kurz bis etwa 1150°C erhitzt, wobei der natürliche Oxidfilm der Probe abdampft, und dann langsam¹ wieder abgekühlt. Der Druck in der Hauptkammer sollte dabei nicht größer als 10^{-9}mbar sein. Ist der Druck höher, so muss das Flashen wiederholt werden, um eine saubere Probe zu garantieren. Das Flashen kann allerdings nicht beliebig oft wiederholt werden, da sich mit der Zeit Kohlenstoffverbindungen auf der Probe anlagern, die nicht entfernt werden.

3.4. Die Verdampfer und ihre Kalibrierung

Zum Aufdampfen von Gold und Silber wurden verschiedene Verdampfertypen benutzt.² Die Verdampfer bestehen aus einem wassergekühlten Kupferblock, in dem sich ein geheizter Tiegel befindet. Die Wasserkühlung ist notwendig, um ein Aufheizen der Umgebung, und ein Desorbieren von Verunreinigungen von den Wänden und damit Verschmutzen der Probe zu verhindern.

In Abbildung 3.3 ist ein Modell des Goldverdampfers abgebildet, die Heizung des Tiegels erfolgt über Elektronenstoßheizung. Dazu wird der Graphittiegel auf $+1000\text{ V}$ gelegt und aus einem Wolfram Heizdraht, der kreisförmig um den Tiegel befestigt ist, ein Elektronenstrom emittiert der dann den Tiegel heizt. Die Heizleis-

¹In ca. zwei Minuten

²Detaillierte Daten zum schleusbaren Dreifachverdampfer finden sich in der Dissertation von Peter Kury, Anhang B.[37]

3.4. Die Verdampfer und ihre Kalibrierung

tung kann direkt am Emissionsstrom abgelesen werden, da der Strom über $P = U \cdot I_E = 1000V \cdot |I_E| \text{ mA} = |I_E| \text{ W}$, vom Betrag gleich der Heizleistung ist.

Der Silber- sowie der Aluminiumverdampfer hat einen Keramiktiegel, der direkt, über einen um den Tiegel gewickelten stromdurchflossenen Tantaldraht geheizt wird. Die Heizleistung wird hierbei über den Heizstrom des Drahtes eingestellt.

Die Verdampfer für Gold und Silber haben einen Shutter, der ermöglicht, die Aufdampfzeit präzise einzuhalten. Die Verdampfer werden vor dem eigentlichen Aufdampfen einige Minuten bei der ausgewählten Heizleistung betrieben um eine konstante Verdampfungsrate zu erreichen, dann wird der Shutter geöffnet. Der Aluminiumverdampfer verfügt über keinen Shutter, deshalb wird über die Schrittmotorsteuerung die Probe zum Verdampfer hin- bzw. weggedreht. Da dies automatisch geschieht, ist die Ungenauigkeit in der Aufdampfzeit vernachlässigbar.

Die Kalibrierung der Verdampfer wurde mit einem Schwingquartz vorgenommen. Die Frequenzänderung dieses Quartzes ist proportional zu seiner Masse (*Gleichung von Sauerbrey*[53]):

$$\Delta\nu = -k_Q \cdot \Delta m \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} \Delta\nu &:= \text{Frequenzänderung des Quartzes} \\ k_Q &:= \text{Massenunabhängiger Faktor} \\ \Delta m &:= \text{Massenänderung} \end{aligned}$$

Damit ist die Frequenzänderung ein Maß für die aufgedampfte Teilchenzahl. Die Kalibrierung wurde in einem Turbopumpstand vorgenommen, indem die Frequenzänderung abhängig von der Verdampferleistung bzw. vom Heizstrom bestimmt wurde. Zu beachten ist hierbei, dass die Frequenzänderung des Verdampfers auch stark temperaturabhängig ist. Daher wurde die Frequenz des Quartzes abgelesen, aufgedampft, wobei sich die Frequenz auch wegen der durch Strahlung des Verdampfertiegels erhöhten Temperatur verändert, und nach dem Aufdampfen gewartet bis sich die Frequenz nicht mehr änderte, die Temperatur also wieder annähernd im Anfangszustand war. Auch muss beachtet werden, dass die aufgedampfte Menge stark vom Abstand der Probe vom Verdampfer abhängt. Für die Aufdampfrate R gilt:

$$R \propto \frac{1}{r^2} \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} R &:= \text{Aufdampfrate} \\ r &:= \text{Abstand der Probe vom Verdampfertiegel} \end{aligned}$$

3. Der Experimentelle Aufbau

Dieses muss bei unterschiedlichen Abständen der einzelnen Verdampfer zur Probe beachtet werden. Die eigentliche Kalibrierung wurde anhand der Gold (5×2) Rekonstruktion vorgenommen, da diese bei 0,44ML Gold eine komplett rekonstruierte Oberfläche zeigt[19]. Über das SPA-LEED wurde die Zeit bestimmt, die bei jeder Verdampferleistung nötig war um diese Rekonstruktion zu bilden. Damit ist über Einstellung der Aufdampfleistung und Zeit, die aufgedampfte Menge Gold auf etwa 10% genau bestimmbar.

Die Kalibrierung des Silberverdampfers wurde über die Silbermenge, die nötig ist eine komplette Ag($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) Rekonstruktion zu bilden (1ML) bestimmt. Zusätzlich wurde die Silberkalibrierung über das Massenverhältnis von Gold und Silber, aus der Goldkalibrierung errechnet, wobei hier die unterschiedliche Verdampferabstände eingehen. Der errechnete Wert wurde ausgewählt weil die Goldkalibrierung relativ genau möglich ist und zusätzliche Fehler nur aus den Abstandsmessungen kommen können. Typische Aufdampfraten waren im Bereich von etwa 0.1 ML/min.

Die Kalibrierung des Aluminiumverdampfers wurde wie beim Silberverdampfer über die komplette Ausbildung der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) Rekonstruktion auf einer präzisionsorientierten Silizium (111) Oberfläche bestimmt, wobei die Metallbedeckung der Al-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) Rekonstruktion nur 1/3 ML Aluminium beträgt[50, 36].

Um für die Bestimmung der Goldmenge auf Nanodrähten einen exakten Wert der Goldbedeckung zu erhalten, wurden zusätzlich MEIS Messungen durchgeführt (Kapitel 4.3.4), die mit geringer Abweichung die vorigen Messungen bestätigten. Aufgrund der höheren Genauigkeit wurden im weiteren die Kalibrierungen aus den MEIS Daten verwendet.

3.5. Temperaturmessung

Die Kalibrierung der Proben temperatur wurde über ein Infrarot-Pyrometer der Firma Impac vorgenommen. Dazu wurde für jede Probe die Abhängigkeit der Temperatur vom Heizstrom gemessen. Über eine von B. Gerfen [18] bestimmte Näherungskurve, wurde die für unsere Apparatur und Vakuumfenster bestimmte, variable Emissivität von Silizium eingerechnet. Somit ergab sich eine absolute Genauigkeit der Temperaturbestimmung von $\pm 20^\circ\text{C}$ und eine auf $\pm 2^\circ\text{C}$ reproduzierbare Proben temperatur.

Ein weiteres Problem bei der Temperaturbestimmung sind Temperaturgradienten auf der Probe, die je nach Probe und Probenhalter von kaum meßbar bis 20 °C variierten. Aus diesem Grund wurde immer die Mitte der Probe als Referenz für die Proben temperatur gewählt.

4. Goldinduzierte Facettierung der Silizium (112) Oberfläche

Gold war das erste Material das im VLS-Wachstum von Silizium Nanodrähten eingesetzt wurde, da es technisch am einfachsten zu verwenden ist. Dass die Oberfläche der Nanodrähte stark facettiert ist, ist schon in der ersten Publikation zu diesem Thema von Wagner und Ellis zu sehen.[64] In einigen Publikationen wurde die Vermutung geäußert, dass die Facettierung ausschließlich durch die Goldbedeckung der Oberfläche hervorgerufen sein könnte. Dies liegt nahe, da viele Siliziumoberflächen bekanntermaßen unter Goldbedeckung facettieren.[22, 48] 2005 wurde zum ersten Mal von F. Ross et. al.[52] über die Herkunft der sägezahnartigen Facetten nachgedacht. Die Autoren stellten ein Modell auf in dem die Oberflächenspannung des Goldtropfens im Wechselspiel mit den freien Energien der zwei Facettentypen eine Oszillation des Drahtdurchmessers bewirken. Dieser Ansatz birgt jedoch einige Probleme. So müsste sich ein durchschnittlicher Tropfen in deren Modell um bis zu 15% im Durchmesser der Auflagefläche vergrößern, was deutlich sichtbar sein müsste, jedoch nie beschrieben wurde. Das größte Problem ist jedoch, dass das Modell voraussetzt, dass die Facetten um den Draht herum in einer bestimmten Höhe immer gleichartig sind, was schon in den Bildern der gleichen Publikation widerlegt wird. Daraus folgt, dass es sich nicht um eine Oszillation beim Wachstum des Drahtes handelt, sondern möglicherweise doch ausschließlich um reine goldinduzierte Facettierung der Drahtoberfläche.

Daher wird im folgenden die Facettierung der Si-(112) Oberfläche im Detail untersucht.

4.1. Temperaturabhängigkeit

Typische Temperaturen beim Wachstum von Silizium Nanodrähten liegen zwischen 400 °C und 650 °C. Für die Vergleichbarkeit der Messdaten mit dem Wachstum von Si Nanodrähten sollte möglichst während der Präparation ein thermodynamisches Gleichgewicht auf der Probenoberfläche erreicht werden. Dieses ist nicht möglich, weil stetig Gold aufgedampft wird, allerdings erhöht sich mit höherer Temperatur die Diffusion auf der Oberfläche und fördert so die Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht. Die Wahl der Präparationstemperatur fiel auf 750 °C, da ab etwa 800 °C die Desorption der Goldatome von der Oberfläche nicht mehr zu vernachlässigen ist und die Bedeckung nicht mehr genau angegeben werden kann. Um einen Überblick über die Temperaturabhängigkeit zu bekommen, wurden auch in-situ Messungen der Facettierung bei niedrigeren und höheren Temperaturen als 750 °C durchgeführt, diese zeigten aber keine prinzipiellen Unterschiede, außer dass bei niedrigeren Temperaturen einige Zwischenphasen nicht auftraten und die Übergänge zwischen den Phasen wie erwartet länger andauerten.

4.2. Kinetik der Facettierung

Für die in-situ Messungen am SPA-LEED wird eine externe Elektronenkanone benutzt, da das benutzte SPA-LEED aus der ersten Generation stammt, vorne nicht abgeschrägt ist, und daher die Probe aus Sicht der Verdampfer im Schatten des SPA-LEED liegt. Im Vergleich zur internen Geometrie, ist der Winkel unter dem die Elektronen auf die Probe treffen deutlich größer und die Beugungsbilder sind daher viel stärker verzerrt. Dieses führt zu Problemen bei den in-situ Messungen, da die Beugungsintensität auf einer geraden Linie aufgenommen wird, die Reflexe aber auf einem Kreis liegen. Um überhaupt alle Reflexe aufzunehmen ist es nötig, senkrecht zur Aufnahmerichtung zu defokussieren um längliche Reflexe zu erzeugen. Ein Schnitt durch diese Beugungsreflexe wird nun während des Aufdampfens aufgezeichnet. Dieser Messdatentyp wird neudeutsch „timeplot“ genannt, da der zeitliche Verlauf der Beugungsintensität abgebildet wird. Die Messdaten für das System Gold auf Silizium (112) sind in Abbildung 4.1 gezeigt. Man erkennt die starke Änderung der Beugungsreflexe schon bei sehr geringen Mengen Gold.

Zu Beginn des Aufdampfens ist die Oberfläche ungeordnet, erkennbar an den

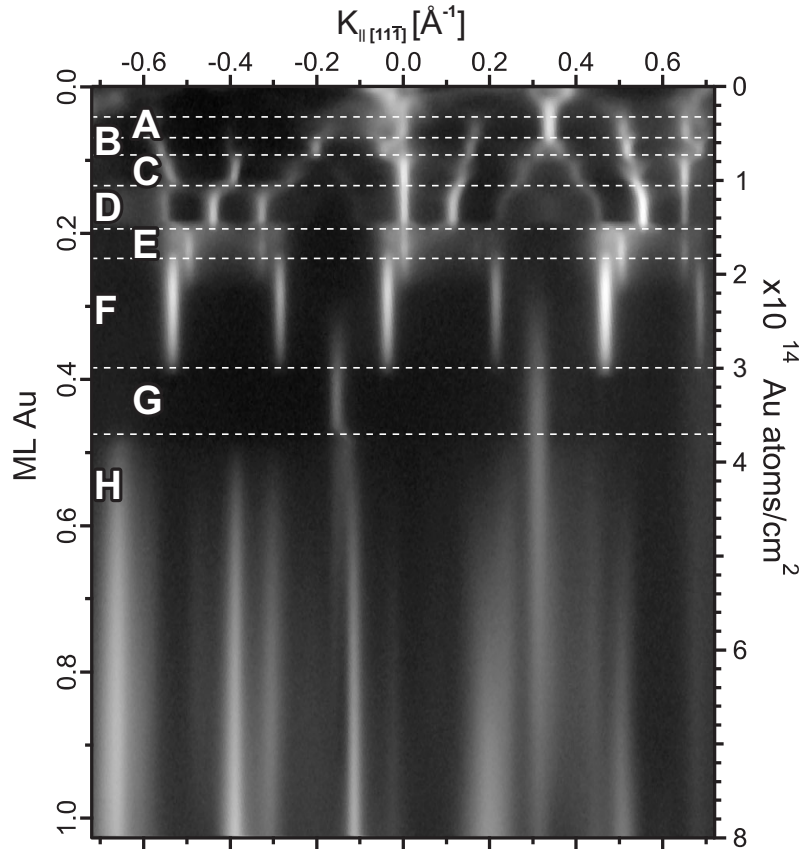


Abbildung 4.1.: Verlauf der Beugungsintensität beim Aufdampfen von Gold bei 750 °C auf die Si-112 Oberfläche, vertikal ist die Gold-Bedeckung aufgetragen

sehr breiten Reflexen. Aber schon bei ca. 0.05 ML Gold werden regelmäßige Reflexe sichtbar, also bewirkt schon diese winzige Menge Gold eine höhere Ordnung der Oberfläche. Die verschiedenen auftretenden Phasen sind von A bis H benannt, bei der eben genannten Phase A handelt es sich um eine (7 7 15)-Facette wie in Abbildung 4.2 zu sehen.

Die Daten sind für alle Phasen jeweils als Kombination von RSM und Oberflächenmodell gezeigt. Rechts ist jeweils das Modell für den reziproken Raum zu sehen, das aus der Analyse der Messdaten stammt. Im unteren Bereich ist dann das daraus resultierende Modell für die Oberfläche gezeigt. Zur besseren Sichtbarkeit der Stangen im reziproken Raum sind die RSMs vertikal um den Faktor 4 gestaucht, die Oberflächenmodelle entsprechend um den Faktor 4 überhöht dargestellt. Bei Phase A ist die Oberfläche nur sehr schwach geordnet, erkennbar an der eher geringen Übereinstimmung von Modell des reziproken Raumes und RSM. Es ergibt

4. Goldinduzierte Facettierung der Silizium (112) Oberfläche

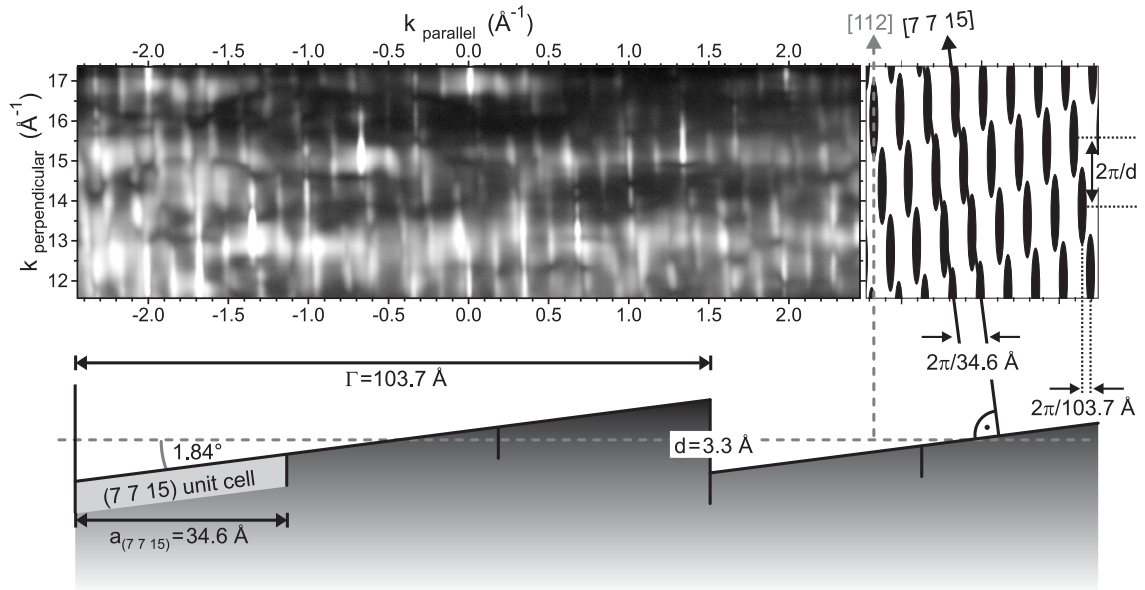


Abbildung 4.2.: Übersicht über Phase A. Wie bei den folgenden Phasen auch, ist die RSM im oberen Bereich auf $\frac{1}{4}$ der Höhe gestaucht, das Oberflächenmodell im unteren Bereich auf die vierfache Höhe gestreckt. Zusätzlich ist rechts oben das Modell für die RSM angegeben, aus dem die Oberfläche berechnet wurde. Phase A ist eine nur schwach geordnete Oberfläche mit (7 7 15) Facetten

sich aber im Mittel eine gestufte Oberfläche mit jeweils drei Einheitszellen der (7 7 15)-Fläche, gefolgt von einer dreifachen Stufe. Die Berechnung der Größen der Oberfläche erfolgt aus dem Modell für den reziproken Raum. Der Stufenabstand ergibt sich, wie in der Grafik angegeben, als der reziproke Wert des horizontalen Abstandes zweier Stangenstücke, die Stufenhöhe aus dem entsprechenden vertikalen Abstand. (Siehe Kap. 2.2.2) Damit lassen sich direkt aus dem RSM der Stufenabstand, die Stufenhöhe, und aus der Richtung der Stangen, die Facettenrichtung ablesen. Diese drei Informationen sind redundant, da aus zweien die dritte berechnet werden kann. Diese Berechnung wird auch vorgenommen, allerdings erst nachdem die Messwerte ermittelt sind, und dient so der Kontrolle der Ergebnisse.

Bei weiterer Gold Adsorption bildet sich bei einer Bedeckung von etwa 0.07 ML Phase B aus. (Abb. 4.3) Dieser Übergang bringt nur geringe Änderungen mit sich: Die Oberflächenrichtung ändert sich nicht, nur der Stufenabstand vergrößert sich auf 4 Einheitszellen und die Stufenhöhe analog zu Vierfachstufen.

Im weiteren Verlauf der Gold Adsorption findet nun eine interessante Änderung der Oberfläche statt, denn die Richtung der Stufen dreht sich um. Ab etwa 0.1 ML Gold bildet sich eine gestufte (335) Oberfläche aus. (Abb. 4.4) Die (335) ist um

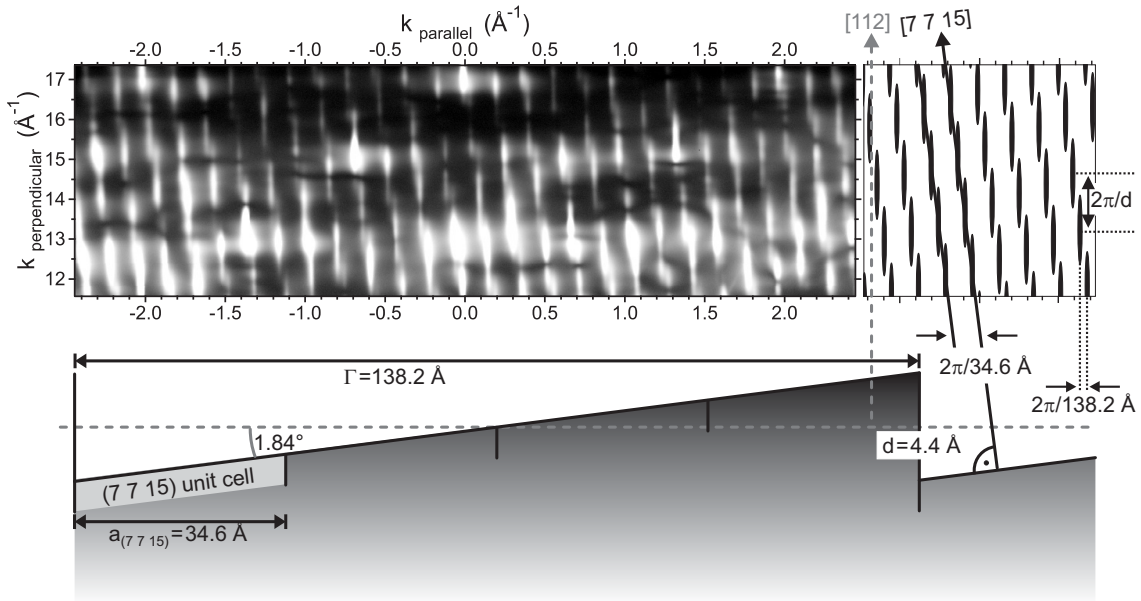


Abbildung 4.3.: Phase B: (7 7 15) Fläche mit Vierfachstufen

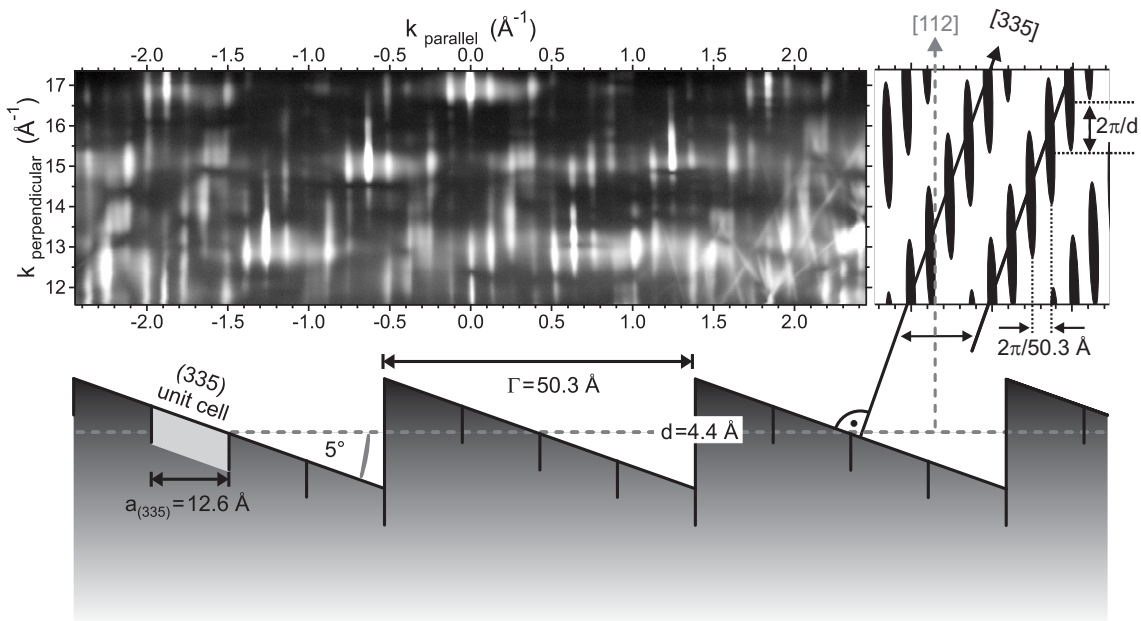


Abbildung 4.4.: Phase C: (335) Fläche mit Vierfachstufen

4. Goldinduzierte Facettierung der Silizium (112) Oberfläche

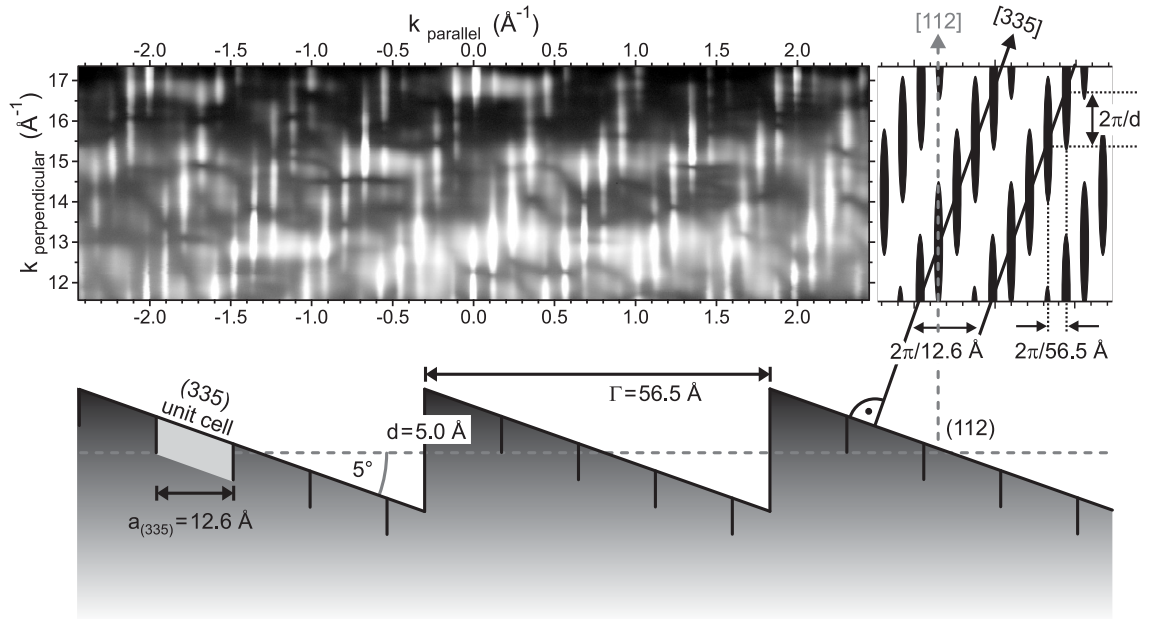


Abbildung 4.5.: Phase D: (335) Fläche mit 4,5-Fachstufen

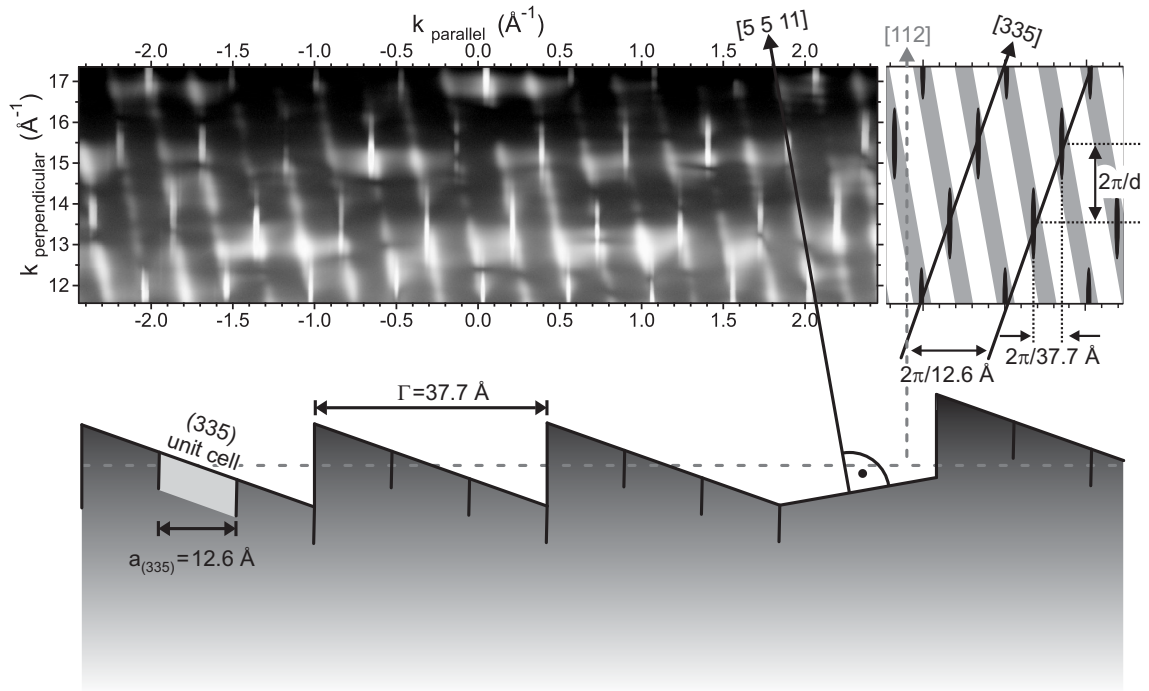


Abbildung 4.6.: Phase E: (335) Fläche mit Dreifachstufen und kleine Bereiche mit (5 5 11) Facetten

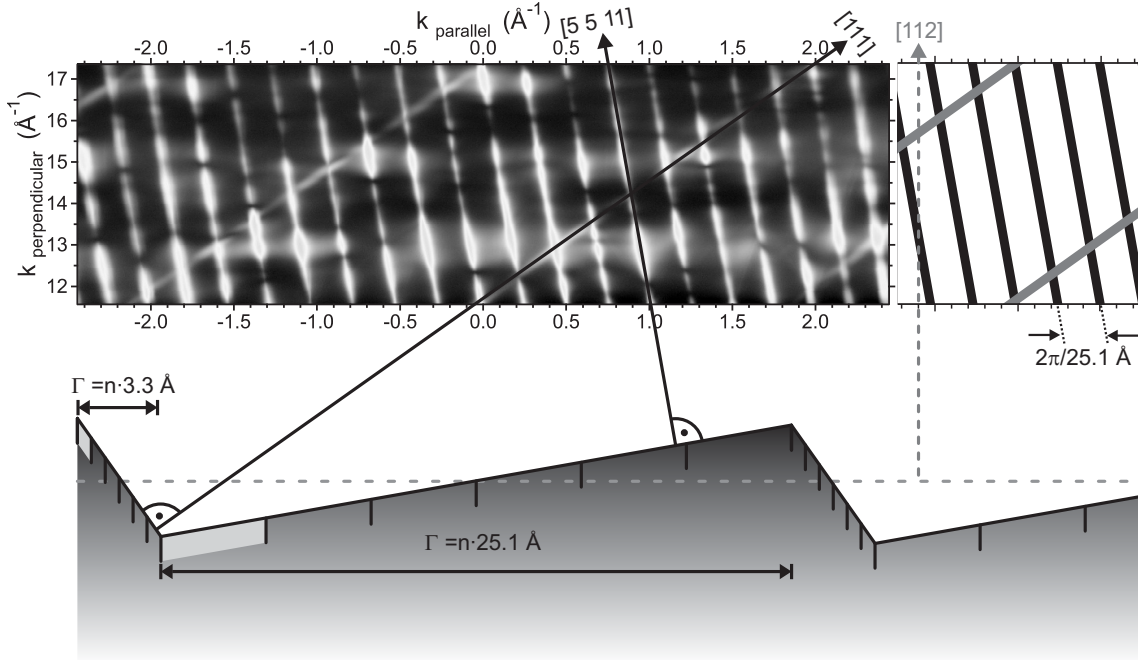


Abbildung 4.7.: Phase F: (5 5 11) und (111) Facetten

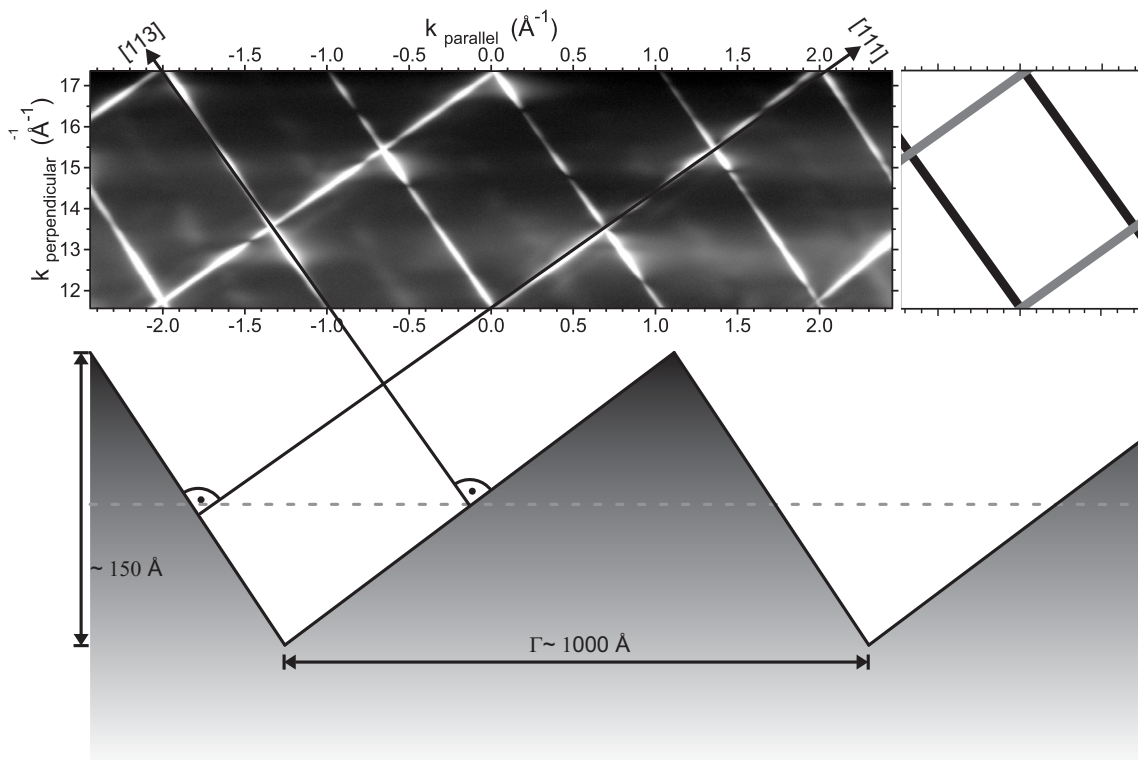


Abbildung 4.8.: Phase G: (113) und (111) Facetten bilden eine sägezahnartige Oberfläche

4. Goldinduzierte Facettierung der Silizium (112) Oberfläche

5.05° in Richtung der (111) Oberfläche geneigt, steht also im Gegensatz zur (7 7 15) der Phasen A und B. Die Oberfläche besteht aus jeweils vier Zellen der (335) und einer Vierfachstufe. Der Stufenabstand beträgt damit 50.3 \AA . Diese Phase zeigt eine deutlich größere Ordnung, erkennbar an deutlich schärferen Stangen.

In der nächsten Phase D, gezeigt in Abbildung 4.5, vergrößert sich der Stufenabstand auf 56.5 \AA , das entspricht 4,5 Einheitszellen der (335) Oberfläche. Es scheint zunächst erstaunlich, dass ein halbzahliges Vielfaches der Einheitszellen auftritt und damit auch die Stufenhöhe 4,5 Einfachstufen betragen müsste. 56.5 \AA entsprechen jedoch genau sechs Einheitszellen der ursprünglichen (112) Oberfläche und somit existieren Silizium Gitterpunkte die genau diesen Stufenabstand zulassen.

Der Übergang zu Phase E, bei etwa 0.2 ML Gold-Bedeckung, führt wieder zu einer Verkleinerung des Stufenabstandes auf drei Einheitszellen der (335). Die Stangenstücke der (335) im RSM (Abb. 4.6) sind extrem schmal, die (335)-Facetten müssen also sehr regelmäßig angeordnet sein. Zusammen mit den auftretenden Dreifachstufen bilden die Facetten im Mittel eine exakte (112)-Richtung, in unserer Darstellung also waagerecht. Trotzdem tritt noch eine weitere Facettenrichtung auf, bestehend aus durchgehenden, aber sehr breiten Stangen in (5 5 11)-Richtung¹. Durchgehende Stangen werden von großen gleichartigen und ungestuften Bereichen auf der Oberfläche erzeugt. Diese müssen also in Phase E vorliegen und verändern die mittlere makroskopische Oberflächenorientierung ein wenig von der [112]-Richtung weg. Wenn man bedenkt, dass Phase E eine Phase mit einem sehr hohen Ordnungsgrad ist, so folgt zwangsläufig, dass eine zweite Facettenart nötig ist. Denn die verwendeten Proben sind nicht perfekt in [112] orientiert, sondern um $0.17^\circ \pm 0.4^\circ$ in $[11\bar{1}]$ fehlgeneigt. Daher muss die makroskopische Oberflächenrichtung auch dieser Richtung entsprechen. Um dies zu erreichen könnte die Oberfläche einige nicht optimale (335)-Facetten ausbilden, die dann kürzer wären oder höhere Stufen hätten. In diesem Fall ist die Anordnung in drei Einheitszellen lange Facetten mit Dreifachstufen aber energetisch so günstig, dass eine neue Art von Facette gebildet wird. Weshalb nun genau (5 5 11)-Facetten gebildet werden, geht aus der nächsten Phase hervor.

In Phase F, gezeigt in Abbildung 4.7, sieht man, dass die (5 5 11)-Facetten die Oberfläche dominieren. Für eine nur wenig größere Goldbedeckung als in Phase E, ist die (5 5 11)-Facette also die energetisch günstigste. Daher ist es für die Oberfläche auch in Phase E schon günstig, Bereiche mit der (5 5 11) und einer somit minimal

¹Die (5 5 11) Richtung ist um 2.5° von der (112) gedreht

höheren Goldbedeckung zu bilden und so die makroskopische (Fehl-) Orientierung der Probe auszubilden. Um die oben genannte Fehlneigung in Phase E zu erreichen, ist ein Oberflächenanteil von 7% nötig. Dieser Wert liegt im plausiblen Rahmen, denn da Phase F eine 15 % höhere Goldbedeckung zeigt als Phase E, sind für die 7 % Oberflächenanteil nur eine etwa 1 % höhere Goldmenge nötig als für eine reine (335) Oberfläche.

Zusätzlich wurde für Phase E aus der Halbwertsbreite der (5 5 11) Stangen die mittlere Größe der (5 5 11)-Facetten ermittelt, was zu einem Wert von 10 nm führte. Zusammengefasst besteht Phase E also aus sehr regelmäßig angeordneten (335) Facetten mit Dreifachstufen und aus, im Mittel 10 nm großen Bereichen, ungestuften (5 5 11) Facetten.

Phase F (Abb. 4.7) zeigt zum ersten Mal ein dem in Kap. 2.2.1 gezeigten Idealmodell entsprechendes Aussehen. Zwei Typen von reziproken Gitterstangen sind sichtbar und schneiden sich, da sie unterschiedlich geneigt sind. Die leicht nach links geneigten Stangen gehören zu (5 5 11) Facetten und ihr geringer Abstand untereinander entsteht durch die großen Einheitszellen dieser Facetten (25.1 \AA). Die nach rechts geneigten Stangen stammen von (111) Facetten, die eine Einheitszellengröße von 3.3 \AA anzeigen und daher einen deutlich größeren Abstand untereinander haben. Beide Facetten sind nicht gestuft und zeigen daher im RSM durchgehende Stangen. Die Stangen der (5 5 11) Facetten haben einen waagerechten Abstand von 0.25 \AA^{-1} und wurden dazu benutzt, bei den in-situ Messungen, also dem Beobachten der Facettierung während der Goldadsorption, die Messdaten zu kalibrieren. Dieses ist deutlich präziser als die Berechnung der Größe des reziproken Raums, da der Winkel zwischen Elektronenkanone und Detektor nicht exakt angegeben werden kann und kein fester Referenzpunkt im reziproken Raum vorliegt um z.B. den Spiegelreflex anzugeben.

Im weiteren Verlauf der Goldadsorption folgt Phase G mit einer Gold Bedeckung von etwa 0.42 ML. Diese Phase setzt sich in ihren Eigenschaften deutlich von den vorangegangenen Phasen ab. Wie in Abbildung 4.8 zu sehen, besteht sie ausschließlich aus (111) und (113) Facetten. Durch die starke Neigung der Facetten, 19.47° für (111) und 10.05° für die (113) in die andere Richtung, entsteht eine sägezahnartige Oberfläche mit einer Periodizität von etwa 100 nm. Die Höhe der „Hügel“ beträgt damit bis zu 12 nm, wobei die größten im AFM gemessenen Höhen 15 nm waren. Die Größe dieser Struktur ist temperaturabhängig und spiegelt wider, dass zum Umbau

4. Goldinduzierte Facettierung der Silizium (112) Oberfläche

der Oberfläche in Phase G ein hoher Siliziumtransport auf der Oberfläche nötig ist. Da die Diffusion auf Silizium Oberflächen mit der Temperatur ansteigt, fördert eine höhere Temperatur auch die Vergrößerung der Facetten in dieser Phase[63, 51].

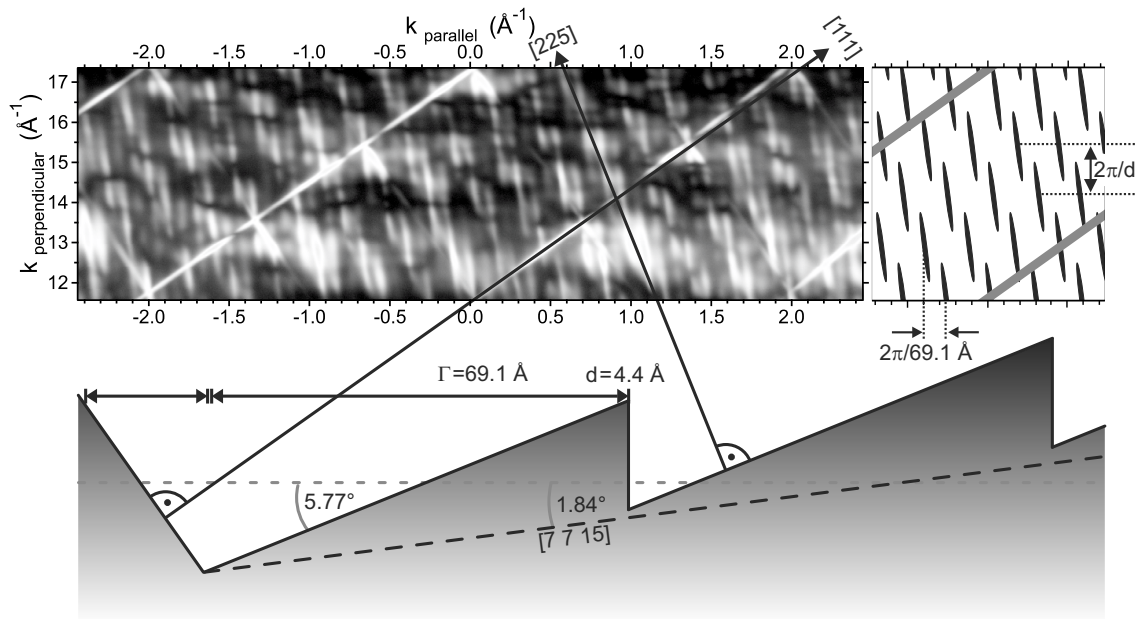


Abbildung 4.9.: Phase H: (225) Facetten mit 4.7 \AA hohen Stufen, die im Mittel eine $[7\ 7\ 15]$ -Richtung bilden sowie (111) Facetten

Bei weiterer Goldadsorption, bildet sich die letzte Phase, H, aus. Diese zeigt eine komplexe Facettenanordnung, denn Sie besteht aus gestuften (225) Facetten, die im Mittel eine $(7\ 7\ 15)$ Richtung haben und entgegengesetzt geneigten (111) Facetten. Das Modell der Fläche sowie ein RSM ist in Abbildung 4.9 gezeigt. Eine Besonderheit zeigen die Stufen, denn sie haben eine Höhe von 4.7 \AA , entsprechend 4.2 Einfachstufen. Dieser Wert ergibt sich, da der Stufenabstand von 69 \AA keiner geraden Anzahl an Zellen der (225)-Facette entspricht. Es handelt sich also um eine (220)-artige Stufe, die einer 4,2-fachen Silizium (112) Einfachstufe entspricht.

4.3. Analyse von Phase G

Bei der Analyse der Phasen fiel auf, dass nur Phase G eine ähnliche Oberfläche aufweist, wie im VLS-Prozess hergestellte Si Nanodrähte. Es liegt also Nahe, dass Phase G auch auf den Nanodrähten vorliegt, was nun im folgenden, anhand von Analysen der Oberflächenrauigkeit und der Facettenwinkel gezeigt werden soll.

4.3.1. Rauigkeitsanalyse der Phasen

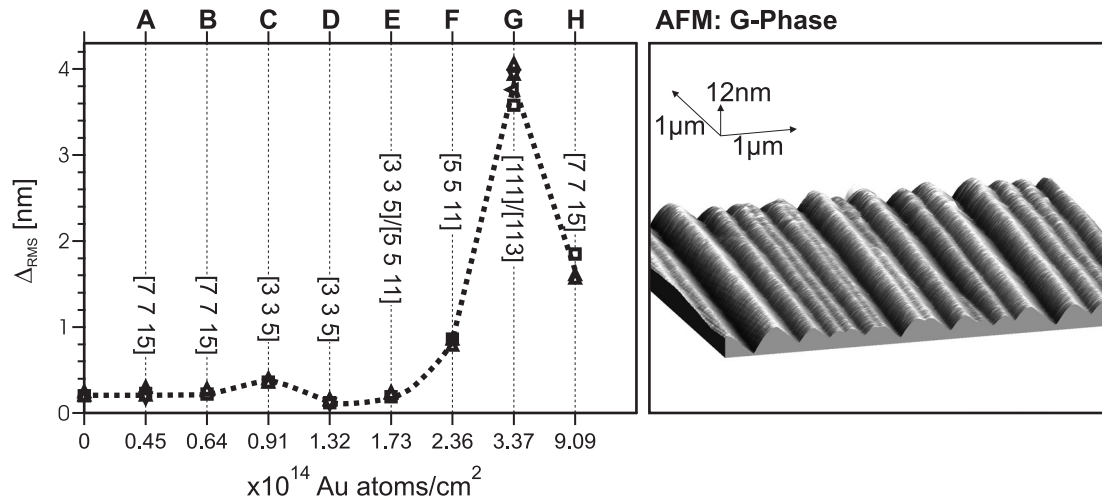


Abbildung 4.10.: Links: Oberflächenrauigkeit der Phasen, die gestrichelte Linie verbindet die Mittelwerte der Messungen. Die Rauigkeit wurde ex situ durch AFM Messungen bestimmt und über mindestens fünf Messungen von je $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ gemittelt. Rechts: Eine solche AFM Messung von Phase G, die Z-Koordinate ist zur besseren Sichtbarkeit 5-fach überhöht dargestellt.

Offensichtlich hat Phase G eine höhere Rauigkeit als die anderen Phasen. Um diese Beobachtung zu quantifizieren, wurde jede Phase nochmals erzeugt und die Probe aus dem Vakuum geschleust. Vorher wurde natürlich mittels SPA-LEED überprüft, dass die Präparation erfolgreich war und wirklich die richtige Phase vorlag. Dann wurden die Proben mit einem AFM untersucht. Bei dem in unserem Institut vorhandenen Gerät handelt es sich um ein Veeco Dimension 3100, mit einer lateralen Auflösung von etwa 1 Å. Das Ergebnis der Messungen ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Dort ist die RMS - Rauigkeit („root mean square“, quadratischer Mittelwert) der einzelnen Phasen aufgetragen. Zusätzlich ist die Hauptfacettenrichtung und die Gold Bedeckung angegeben. Man sieht, dass die ersten Phasen bis zu Phase E, eine sehr niedrige Rauigkeit, von unter 0.4 nm zeigen. Diese steigert sich auf das zehnfache bei Phase G und nimmt bei Phase H wieder ab. Daher zeigt nur Phase G eine Rauigkeit, die der Oberfläche von Si Nanodrähten entsprechen könnte.

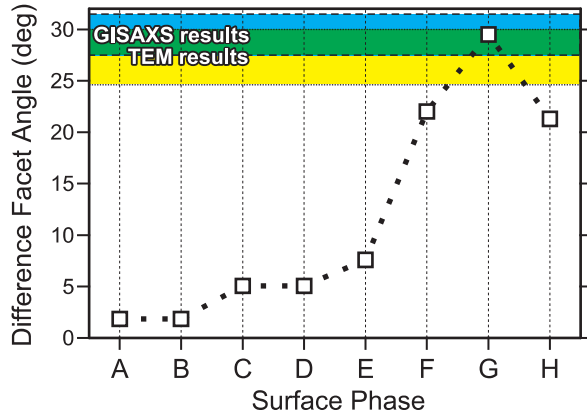


Abbildung 4.11: Differenzwinkel der Facetten; Die Winkelbereiche der Nanodrahtfacetten stammen von F. Ross et.al.[52] aus TEM Daten und von David et.al.[12] aus GISAXS Messungen. Von den eigenen Messpunkten liegt nur Phase G im plausiblen Winkelbereich. Dieses stützt die Folgerung, dass auch Phase G auf den Nanodrahtoberflächen vorliegt.

4.3.2. Analyse der Facettenwinkel

Die Winkel² der Facetten auf Si Nanodrähten wurden schon in mehreren Publikationen vermessen,[52, 12] und geben einen Bereich vor in dem die gesuchte Oberflächenphase liegen sollte. In Abbildung 4.11 sind die Messwerte für die Differenzwinkel der Facetten aufgetragen. Zusätzlich sind die an Nanodrähten gemessenen Winkelbereiche für TEM und GISAXS Messungen angegeben, wobei die Bereiche den Messwerten \pm Fehler entsprechen. In dieser Grafik wurde der Differenzwinkel dem direkten Facettenwinkel vorgezogen, da für die TEM Messungen keine Referenz für einen Nullwinkel existiert und so der Differenzwinkel die einzige gut bestimmbare Größe ist. In der Abbildung liegt nur Phase G im gesuchten Winkelbereich, und stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen sowohl mit den TEM als auch mit den GISAXS Messungen überein. Das heisst, dass auch der Facettenwinkel dafür spricht, dass Phase G auf Si Nanodrähten vorliegen kann.

4.3.3. Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Nanodrähte

Bis hierher haben die Analysen zur Rauigkeit und zum Facettenwinkel zwar gezeigt, dass aus den Phasen A-H nur G die Phase sein kann, die auf der Oberfläche von Si Nanodrähten vorliegt, allerdings ist dies noch nicht hinreichend um andere mögliche Phasen auszuschließen. Einige Fragen sind noch offen, die im folgenden diskutiert werden sollen.

²Die Winkel der einzelnen Facetten werden immer relativ zur (112) Oberfläche gemessen.

Offene Fragen:

- Phase H hat eine höhere Gold Bedeckung als G und eine andere Morphologie. Wenn G eine thermodynamisch stabile Oberflächenphase ist, wieso existiert dann überhaupt Phase H?
- Sind die Präparationsbedingungen beim VLS-Nanodrahtwachstum und hier bei der Goldadsorption vergleichbar?
- Beschreibt Phase G dann die Oberfläche von Silizium Nanodrähten?

Die Existenz von Phase H ist zunächst erstaunlich, denn wenn Phase G auf Nanodrähten im thermodynamischen Gleichgewicht vorkommt, sollte auch eine höhere Menge Gold nur zu Gold-Clustern (Gold-Tropfen) führen und nicht zu einer neuen Oberflächenmorphologie. Allerdings bringt die Betrachtung der zweiten Frage, nach der Vergleichbarkeit der Präparationsbedingungen, einen weiteren Aspekt hinzu. Die Präparationen sind leider nicht direkt vergleichbar, denn beim VLS-Wachstum ist näherungsweise ein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht, zumindest für die Nanodrahtoberflächen. Denn das Drahtwachstum findet nur an der Grenzfläche des Goldtropfens mit dem Draht statt, sodass die Oberflächen der Drähte nahezu unbeeinflusst vom Drahtwachstum sind. Beim Facettieren der Si-(112) Oberfläche ist die Goldbedeckung nicht konstant, sie ändert sich kontinuierlich, wohingegen auf den Drähten durch den Goldtropfen als Reservoir eine konstante Bedeckung der Oberfläche erzeugt wird[52]. Somit ist das Vorhandensein von Phase G auf Nanodrähten noch nicht ausreichend belegt.

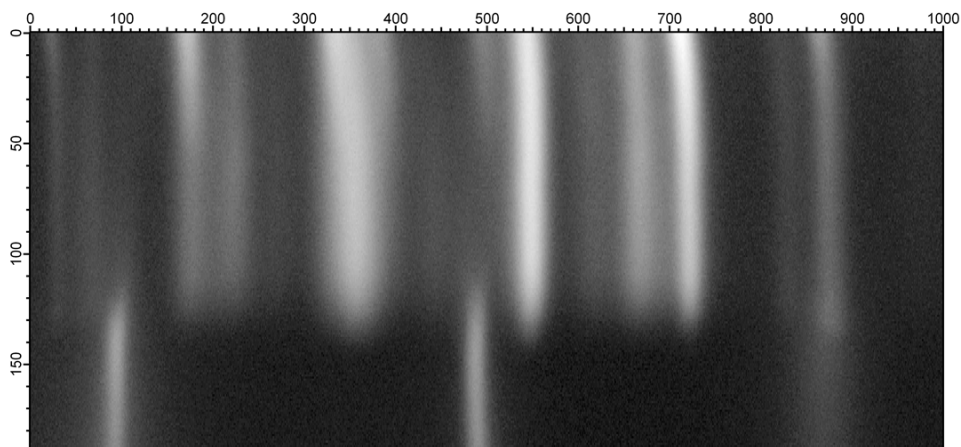


Abbildung 4.12.: SPA-LEED Daten im zeitlichen Verlauf des Heizens von 10 ML Gold auf einer Silizium (112) Probe; Die Oberfläche bildet Phase G aus.

4. Goldinduzierte Facettierung der Silizium (112) Oberfläche

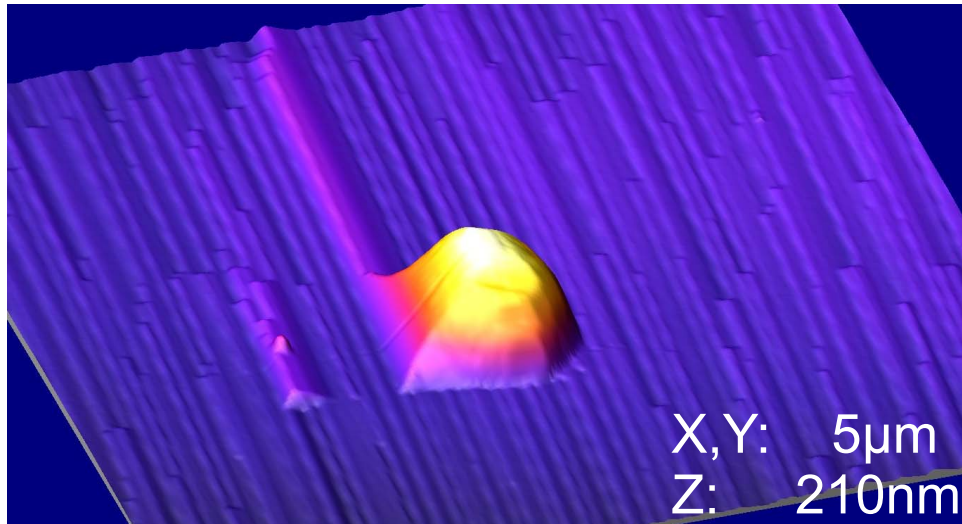


Abbildung 4.13.: Gold Insel auf einer Silizium (112) Probe nach heizen bei 800 °C; 3D Falschfarbendarstellung von AFM Daten

Wenn Phase G auf den Nanodrähten existiert, sollte sie thermodynamisch stabil sein. Um dies zu überprüfen wurde auf eine Silizium (112) Probe bei Raumtemperatur Gold aufgedampft, und zwar deutlich mehr, als im Facettierungsprozess, etwa 10 ML. Danach wurde die Probe auf 800 °C geheizt und dort eine Stunde gehalten. Während des Heizens wurden SPA-LEED Daten aufgenommen, (Abb. 4.12) unter den gleichen Bedingungen wie bei der goldinduzierten Facettierung. Man erkennt, dass nach einiger Zeit ein Übergang in eine neue Oberflächenmorphologie stattfindet. Bei den neuen Reflexen in unteren Bereich des Bildes handelt es sich um (111) bzw. (113) Reflexe, das heisst die Oberfläche hat direkt Phase G ausgebildet. Um auszuschließen, dass sehr viel Gold desorbiert ist und die Oberfläche deshalb diese Phase zeigt, wurden AFM Messungen an dieser Probe durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.13 gezeigt. Die Oberfläche ist facettiert und das überschüssige Gold hat große Inseln gebildet. Damit liegt ein vergleichbarer Zustand der Oberfläche, wie beim Wachstum der Silizium Nanodrähte vor. Die Goldtropfen bilden ein Reservoir, das der restlichen Oberfläche die für sie günstige Menge an Gold zur Verfügung stellt. Somit ist klar: Phase G ist die energetisch günstigste Möglichkeit einer Silizium (112) Oberfläche sich umzubauen, wenn die äußeren Bedingungen es zulassen. Und diese Phase G ist es, die die typischen Sägezähne auf Silizium Nanodrähten bilden.

4.3.4. Abschätzung der Gold Verteilung in Phase G

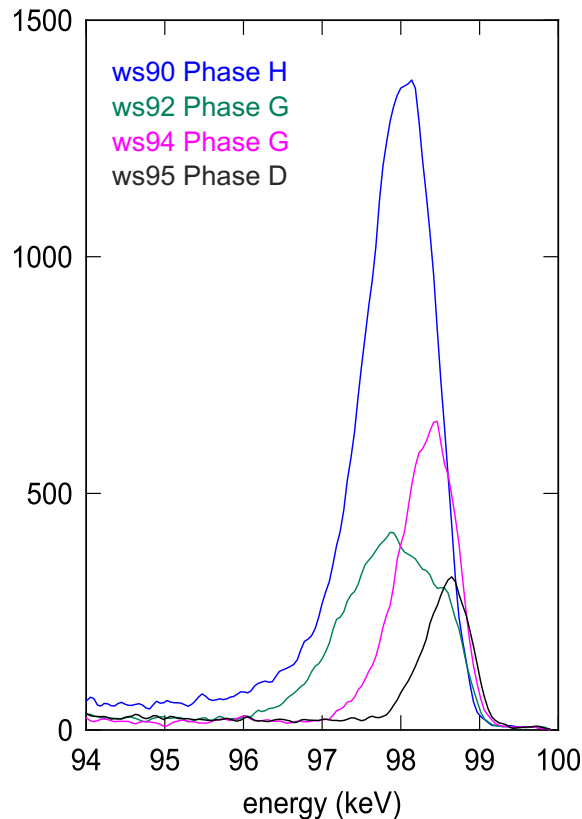


Abbildung 4.14.: MEIS Daten zur exakten Bestimmung der Goldbedeckung.

Da die (111)-Facetten in Phase G steiler sind als die (113)-Facetten, ergibt sich ein Oberflächenanteil der Facetten von genau 1:2, da die makroskopische (112)-Richtung der Probe erhalten bleiben muss. Die Facettengrößen sind zum Beispiel im Titelbild zu sehen, es ist zu erkennen, dass die steileren (111)-Facetten nur etwa halb so groß sind wie die flacheren (113)-Facetten.

Um die Goldbedeckung genau zu ermitteln, wurden von M. Copel am IBM Thomas J. Watson Research Center „Medium Energy Ion Scattering“ (MEIS) Untersuchungen an unseren Proben durchgeführt. Es wurden 4 Proben untersucht, jeweils zwei Proben von Phase G und eine von den Phasen D und H. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.14 zu sehen. Die Intensität der gestreuten Ionen ist gegen deren Energie aufgetragen. Hierbei entspricht der Energieverlust der Ionen, (anfänglich 100 keV) der Tiefe in der sie gestreut wurden. Die Messung an Probe ws92 zeigt einen auffälligen Verlauf, da ein hoher Anteil der gestreuten Ionen deutlich unter dem Silizium Oberflächenniveau liegt, was auf 3D Strukturen hinweist, diese Messung wurde daher

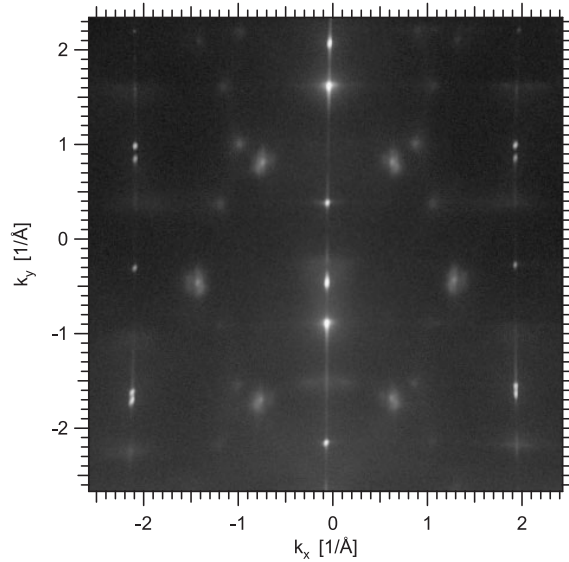


Abbildung 4.15.: Entzerrtes Beugungsbild von Phase G; Man erkennt die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Rekonstruktion der (111)-Facetten

nicht zur Bestimmung der Goldbedeckung verwendet, da vermutlich äußere Einflüsse beim Verschicken oder Vorbehandeln der Probe diese verändert haben.³

Die MEIS Messungen ergaben einen Wert von 3.0×10^{14} Atome/ cm^2 für den Beginn von Phase G.

Die (111) Facetten sind $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -rekonstruiert, was aus Beugungsbildern von Phase G, wie zum Beispiel Abbildung 4.15, zu erkennen ist. Denn die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Reflexe bewegen sich mit steigender Streuphase im reziproken Raum unter einem Winkel von 19.47° , was dem Winkel der (111)-Facetten entspricht. Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion existiert in mehreren Varianten[26, 11, 19, 17], mit mehr oder weniger schweren Domänenwänden, daher ist es schwierig die genaue Goldbedeckung dieser Rekonstruktion anzugeben. Verschiedene Strukturmodelle ergaben Bedeckungen für eine gesättigte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°-Au zwischen $2/3$ ML und 1 ML (1 ML = 7.8×10^{14} Atome/ cm^2). Nun kann man aus dem Größenverhältnis der Facetten und der Bedeckung der (111)-Gebiete einen Bereich abschätzen, in dem die Bedeckung der (113)-Facetten liegen muss. Die Bedeckungen werden mit Θ bezeichnet, die Facettenflächen mit A :

³Der Wert der Goldbedeckung liegt bei dieser Messung erstaunlicherweise trotzdem sehr nah bei den anderen Werten

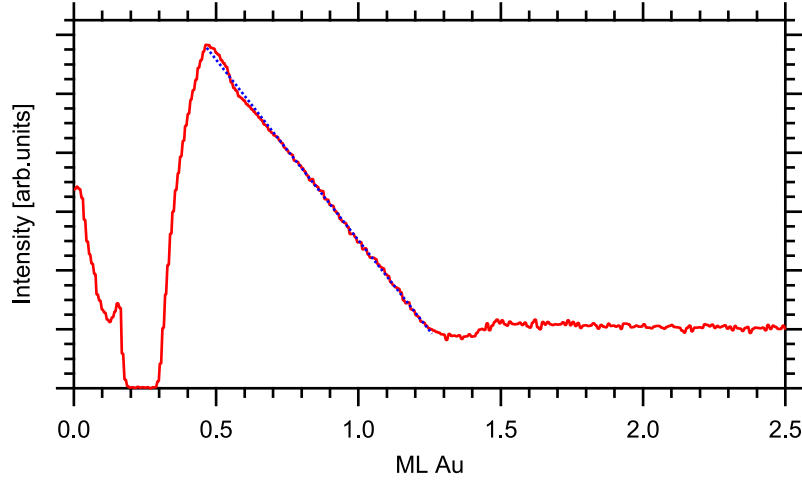


Abbildung 4.16.: Verlauf der Intensität eines 113 Reflexes. Die blau gestrichelte Linie ist ein linearer Fit an den abfallenden Teil der Messdaten.

$$A_{111} \times \Theta_{Au_{111}} + A_{113} \times \Theta_{Au_{113}} = \Theta_{total}$$

Dieses führt zu einer oberen Grenze von $\Theta_{Au_{113}} = 1.9 \times 10^{14} \text{ Atome/cm}^2$ (oder 0.2 ML) unter Annahme von $\Theta_{\sqrt{3}} = \frac{2}{3} ML$ und einer unteren Grenze von $\Theta_{Au_{113}} = 0.5 \times 10^{14} \text{ Atome/cm}^2$ (oder 0.06 ML) unter Annahme von $\Theta_{\sqrt{3}} = 1 ML$. Die Bedeckung der (113)-Facetten ist also viel geringer als die der (111)-Facetten.

Dieses Phänomen wurde bei der Facettierung von vicinalen Silizium (100) Oberflächen auch schon beobachtet.[47] Dort wurde mittels X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) gezeigt, dass die Oberfläche in goldreiche (100) Anteile und goldfreie Facetten zerfällt. Von der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ -Au Rekonstruktion ist bekannt, dass sie energetisch sehr günstig ist[19], daher liegt die Vermutung nahe, dass auch hier die Bildung der goldreichen (111)-Facetten die Bildung von (113)-Facetten nötig macht um die mittlere (112) Richtung der Probe zu erhalten.

Diese Vermutung wird bestärkt durch den Verlauf der Beugungsintensität beim Übergang von Phase G zu Phase H. In Abbildung 4.16 ist die Intensität von Beugungsreflexen bei 0.89 \AA^{-1} in Abhängigkeit von der Goldbedeckung aufgetragen. Der Verlauf unter 0.2 ML gehört hierbei zu den Phasen A-F, über diesem Wert handelt es sich um einen (113) Reflex. Ab etwa 0.3 ML beginnt Phase G sich auszubilden und hat bei ca. 0.45 ML ein Maximum.

Die blau gestrichelte Linie ist ein linearer Fit an den nun folgenden Teil, der die

4. Goldinduzierte Facettierung der Silizium (112) Oberfläche

Abnahme der (113) Intensität zeigt. Wie gut zu erkennen ist, nimmt die Intensität des (113)-Reflexes linear mit der Goldbedeckung ab. Nach weiteren 0.75 ML ist die Intensität auf das Niveau des Hintergrundrauschens, also auf quasi Null gefallen. Rechnet man diese Bedeckung in (113) Monolagen um⁴, so ergibt sich 0.72 ML. Da in Phase G die (113)-Facetten fast unbedeckt mit Gold waren und diese genau $\frac{2}{3}$ der Oberfläche einnahm, entspricht dieser Wert in guter Näherung einer ganzen Monolage auf den (113)-Facetten. Die goldfreie (113) Oberfläche wird also durch die zusätzliche Goldadsorption zerstört.



Abbildung 4.17:

Nanodraht aus
Publikation von
den Hertog et
al.[21]; Man
erkennt die hel-
len Bereiche
mit höherer
und die dunk-
leren Bereiche
mit niedrigerer
Golddichte

4.3.5. Goldbedeckung von Silizium Nanodrähten bestimmt

Zusammenfassend ergaben die Analysen der Rauigkeit und der Facettenwinkel eine Übereinstimmung von Phase G mit den Oberflächen von Si-Nanodrähten. Es konnte also gezeigt werden, dass Phase G, mit ihren sehr großen (111)/(113) Facetten, auf Nanodrahtoberflächen vorliegt und eine mittlere Goldbedeckung von $3.0 - 3.8 \times 10^{14}$ Atome/cm² hat, wobei ein viel größerer Teil des Goldes auf den (111)-Facetten sitzt und die (113) Facetten fast unbedeckt sind.

Dieses ist auch auf einer Abbildung in einer Publikation von den Hertog et.al. zu erkennen[21].(Abb. 4.17) In der Publikation wurde der Einfluss des Disilandrucks

⁴„Monolage“ bezieht sich in dieser Arbeit, wenn nicht anders angegeben, immer auf die (111) Oberfläche, also 7.8×10^{14} Atome/cm²

beim Wachstum der Drähte, auf die Bildung von Gold-Clustern auf der Oberfläche untersucht. Im hier gezeigten Bild sind Gold-Cluster zu sehen, aber unabhängig davon auch ein deutlicher Helligkeitsunterschied auf den Facetten. Die größeren Facetten sind dunkler als die kleineren, was sich mit dem Ergebnis deckt, dass die (111) Facetten eine deutlich höhere Goldbedeckung zeigen, als die (113).

4.4. Vergleich: Simulation – Kinetik der Facettierung

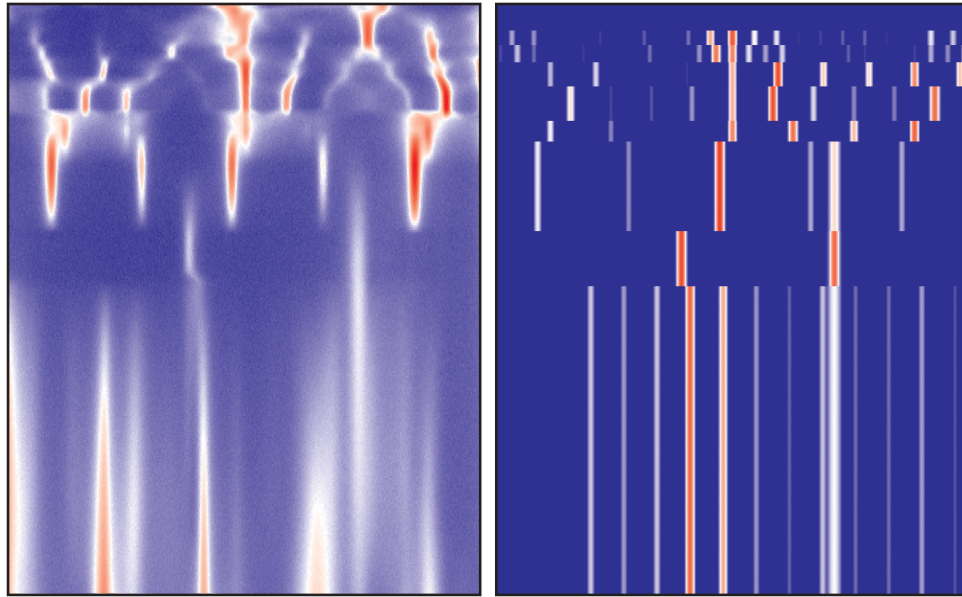


Abbildung 4.18.: Vergleich der Oberflächenphasen während der Facettierung (links), mit simulierten Daten aus den Oberflächenmodellen aus Kap. 4.2 (rechts)

Um einen Überblick über die Qualität der Modelle der Oberflächenphasen zu bekommen wurde aus den Modellen ein timeplot erstellt, mit den gleichen Parametern wie die experimentell ermittelten. Dies erlaubt auch einen Vergleich der Oberflächen während des Aufdampfens von Gold und nach dem Abkühlen der Probe. Für die Simulation wurde aus den Oberflächenmodellen, wie in Kap. 2.3 beschrieben, RSMs bei Streuphase 2,14 errechnet und dann, je nach zeitlicher Ausdehnung der Phase, nacheinander dargestellt. Der Vergleich ist in Abbildung 4.18 gezeigt. Links sind die Messdaten, rechts die simulierten Daten gezeigt. Die Ähnlichkeit ist verblüffend, bedenkt man, dass es sich nur um eindimensionale Modelle handelt und die kinematische Näherung benutzt wird, was bedeutet, dass die Intensitätsverteilung eigentlich nicht prognostiziert werden kann. Trotzdem stimmen nicht nur die Reflexpositionen gut überein, sondern auch viele Intensitäten werden gut wiedergegeben. Die ersten Phasen stimmen nicht perfekt mit den Messergebnissen überein, vermutlich weil sie eine große Unordnung zeigen, die nicht mit in die Simulation eingeflossen ist. Bei den späteren Phasen ist die Übereinstimmung deutlich besser, auch die Intensitäten werden gut wiedergegeben.

5. Silberinduzierte Facettierung der Silizium (112) Oberfläche

Silber hat in vielen Bereichen mit Gold vergleichbare Eigenschaften da es in der gleichen Nebengruppe im Periodensystem der Elemente steht. So ist z.B. die Elektronenkonfiguration und die Gitterkonstante sehr ähnlich. Auf der Si(111) Oberfläche sind für beide Metalle ähnliche Rekonstruktionen wie die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ unter der Bildung von Trimeren bekannt[19, 32, 62, 61, 66]. Auch einige andere Rekonstruktionen auf der (111) Oberfläche, wie (7×7) , (5×2) oder (3×1) sind bekannt[67]. Auch von Gold abweichende Eigenschaften sind bekannt, so führt die Adsorption von Silber auf goldinduzierten, riesigen (119)-Facetten auf fehlgeneigten Si(001) Oberflächen zu einer Umordnung der Oberfläche und Ausbildung von anderen Facettentypen[46]. Im Hinblick auf die silberinduzierte Facettierung der Si(112) Oberfläche und damit die Oberflächenstruktur von Nanodrähten, die mit Silber als Katalysator gewachsen wurden, lassen sich somit andere Strukturen erwarten, als es bei der goldinduzierten Facettierung der Fall ist. Im Folgenden soll nun die Facettierung im Temperaturbereich von 380 °C bis 688 °C detailliert untersucht werden, um einen Überblick über die Auswirkung der Diffusion auf der Oberfläche auf die Facettierung zu bekommen.

5.1. Kinetik der Facettierung

Da die Menge der durchgeführten Messungen eine detaillierte Analyse aller Daten an dieser Stelle nicht zulässt, soll zunächst anhand einer Messung bei 565 °C die Kinetik der Facettierung untersucht werden und anschließend der Einfluß der Präparationstemperatur herausgearbeitet werden. Ein größerer Umfang an Messdaten zur silberinduzierten Facettierung ist in der Diplomarbeit von Tobias Nabbefeld [49] gezeigt.

5. Silberinduzierte Facettierung der Silizium (112) Oberfläche

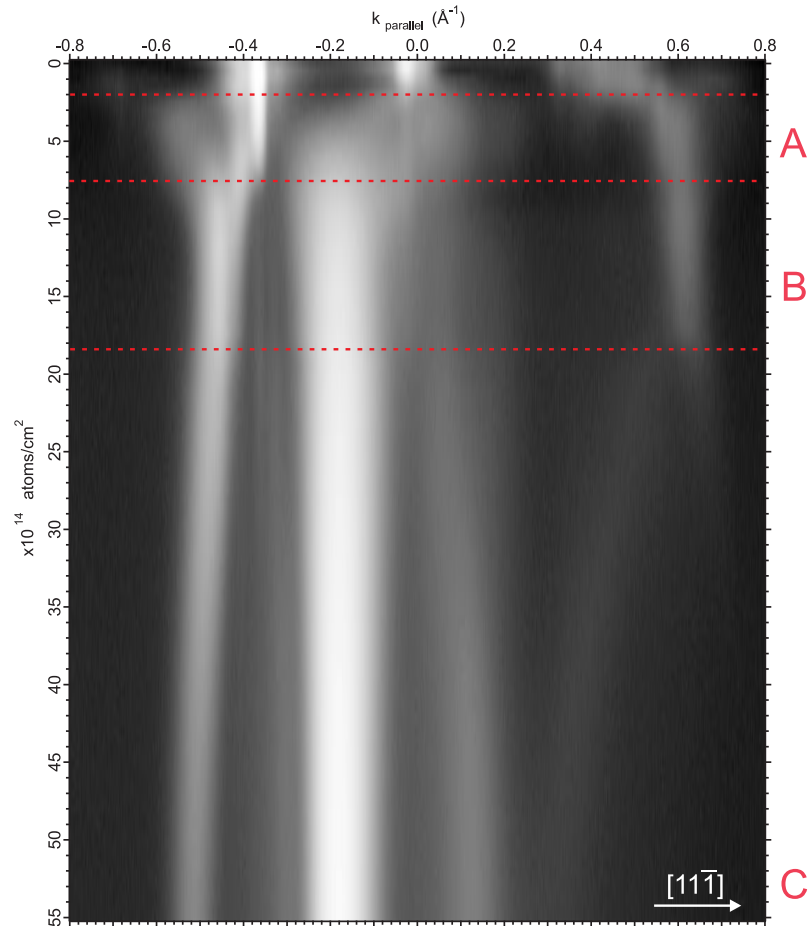


Abbildung 5.1.: Timeplot aufgenommen während Silberdeposition bei 565 °C und einer Elektronenenergie von 146 eV. Vertikal ist die Silberbedeckung aufgetragen. (Aufnahmebedingungen entsprechen denen bei Goldadsorption, Abbildung 4.1)

Die Desorptionstemperatur von Silber auf der Si(112) Oberfläche ist nicht genau bekannt, sie dürfte aber im Bereich der Temperatur der Si(111) Oberfläche liegen, wo ab etwa 550 °C die Desorption einsetzt[16]. Somit ist auch für die Präparation bei 565 °C eine geringe Desorption zu erwarten, die die Bedeckungsbestimmung erschwert. Im Folgenden ist daher immer die theoretische Bedeckung, unter Vernachlässigung der Desorption, angegeben.

Der Timeplot bei Silberadsorption, also der Verlauf der Beugungsintensität mit der Silberbedeckung, ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Die Aufnahmebedingungen entsprechen denen bei Goldadsorption (Abb. 4.1). Erkennbar sind im Timeplot drei verschiedene Oberflächenphasen, bezeichnet von A bis C. Die Phase A beginnt ab einer Silberbedeckung von etwa 2×10^{14} Atome/cm². Man erkennt, dass einige Re-

flexe der Ausgangsfläche erhalten bleiben, andere wiederum neu entstehen. Phase B bildet sich bei weiterer Silberadsorption ab etwa 8×10^{14} Atome/cm² und zeigt eine deutliche Änderung der Beugungsreflexe und somit auch der Oberfläche. Der Übergang zu Phase C, ab etwa 18×10^{14} Atome/cm², zeigt sich nur durch das Wandern der Reflexe bei -0.46 \AA^{-1} und 0.62 \AA^{-1} . Ab etwa 50×10^{14} Atome/cm² tritt keine Änderung mehr auf. Phase C liegt also erst ab dieser Bedeckung vor. Aufgrund der nur geringen Änderung des Beugungsbildes ist auch auf der Oberfläche keine große Änderung im Vergleich zu Phase B zu erwarten.

Um die Phasen genauer zu untersuchen wurden auch hier, unter gleichen Bedingungen wie bei der goldinduzierten Facettierung, RSMs aufgenommen. Die Daten für Phase A sind in Abbildung 5.2 gezeigt. Man erkennt dort gut die senkrechten Stangenstücke in der Nähe der Braggpunkte, wie sie auch bei der reinen (112) Oberfläche zu sehen sind. Ein Teil der Oberfläche muss also noch gestuft sein und im Mittel in [112]-Richtung zeigen. Weiter sind relativ breite Stangen in [111] und [113]-Richtung zu erkennen. Die dazugehörigen Facetten sind also nicht gut geordnet und nicht besonders groß. Auch der deutlich sichtbare Untergrund, ohne weitere erkennbare Ordnung, spricht für eine eher schwach geordnete Oberfläche.

Bei einer Silberbedeckung von etwa 13×10^{14} Atome/cm² wurde ein RSM der Phase B aufgezeichnet, gezeigt in Abbildung 5.3. Dort sind, wie in Phase A, noch (111) Facetten zu erkennen, die (113) Facetten haben sich jedoch in (115) umgewandelt. Die [115] Richtung ist 19.47° nach links geneigt und damit symmetrisch zu den (111) Facetten, die den gleichen Betrag in die andere Richtung geneigt sind. Damit müssen die Facetten im Mittel auch gleich groß sein, um die mittlere [112] Orientierung der Probe zu erhalten. Wie aus Abbildung 5.5 hervorgeht, sind die (111) Facetten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -rekonstruiert. Dies stimmt mit den Erwartungen für die (111) Oberfläche aus der Literatur[67] überein. Daraus folgt, dass die Silberbedeckung auf den beiden verschiedenen Facettentypen, anders als in der goldinduzierten Facettierung (Kap. 4.3.4) beobachtet, nicht deutlich verschieden ist. Im Beugungsbild ist auch zu sehen, dass alle Reflexe waagrecht verbreitert sind. Dieses entsteht durch die eher geringe Facettengröße in dieser Richtung. Parallel zu den Stufenkanten sind die Facetten sehr viel größer, die Reflexe entsprechend schmaler. Eine weitere Besonderheit im RSM der Phase B (Abb. 5.3) ist das Auftauchen von scharfen, senkrechten Stangenstücken an den Braggpunkten. Bei genauerer Analyse sind auch noch ein bis zwei Satellitenreflexe dieser Stange erkennbar, zwischen denen fast keine Intensität zu beobachten ist. Diese Anordnung wird durch den sog. „*finite size effect*“ erzeugt,

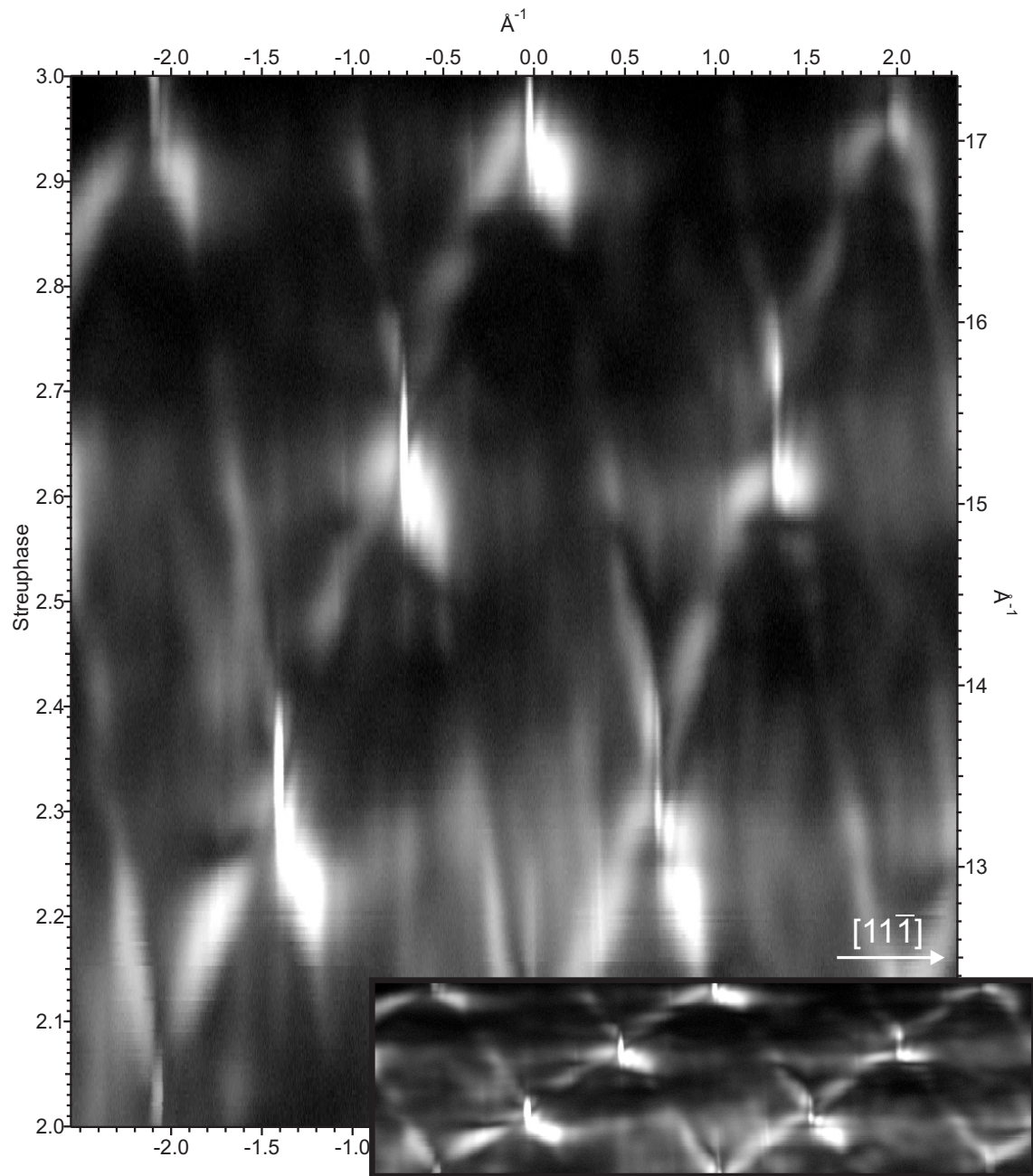


Abbildung 5.2.: RSM der Phase A nach Silberadsorption (5×10^{14} Atome/ cm^2) bei 565 °C . Im Inset ist die RSM verkleinert und in vertikaler Richtung um den Faktor Vier gestaucht gezeigt, um die Facettenstangen zu verdeutlichen.

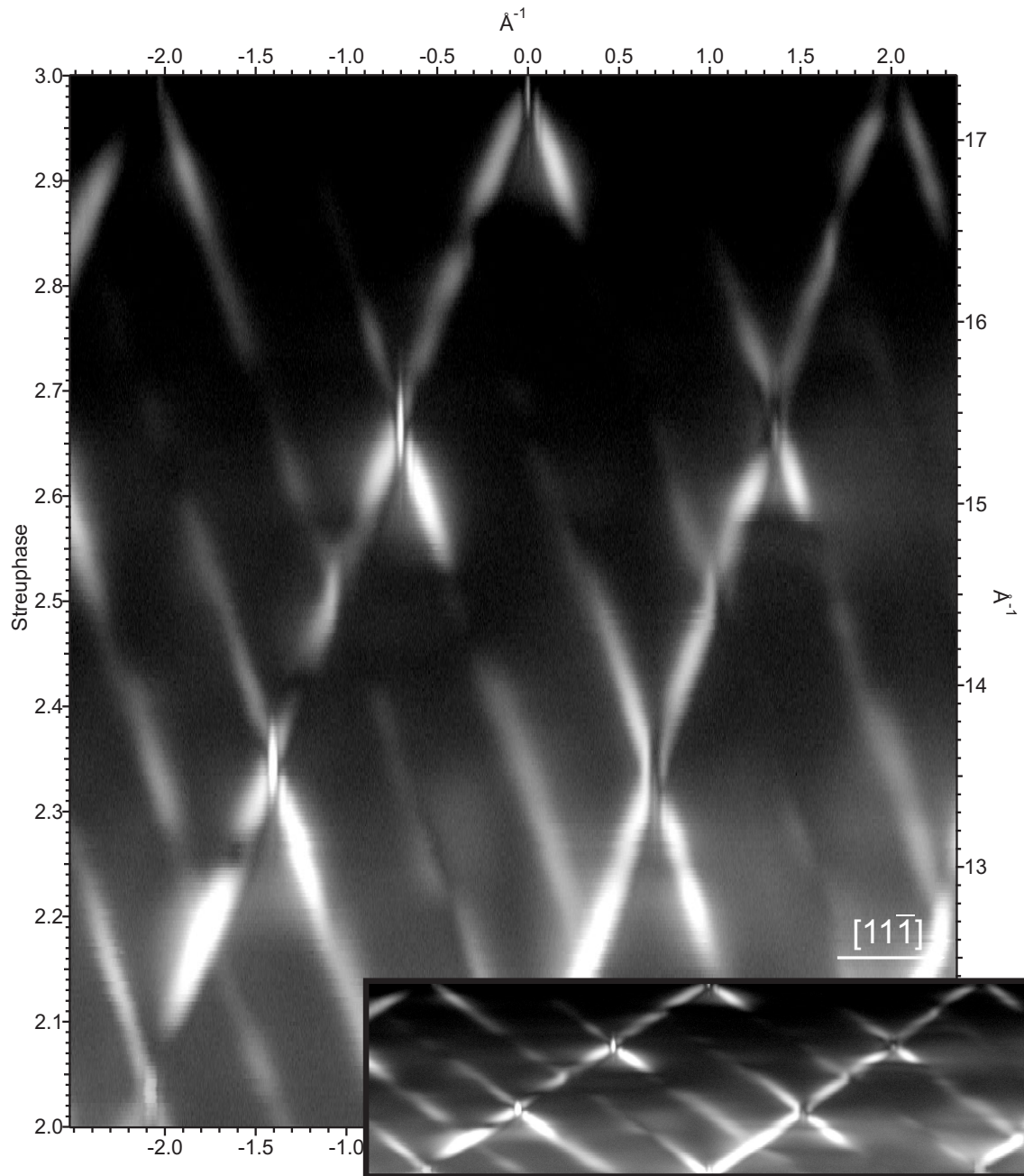


Abbildung 5.3.: RSM der Phase B nach der Adsorption von ca. 13×10^{14} Atome/ cm^2 Silber bei 565 °C .

5. Silberinduzierte Facettierung der Silizium (112) Oberfläche

der darin besteht, dass bei einer Facettengrößenverteilung mit fester Obergrenze keine Intensität in die Nähe des Hauptreflexes gebeugt wird. Da keine großen Periodizitäten auf der Oberfläche vorhanden sind, befindet sich im reziproken Raum keine Intensität bei kleinen Abständen zum Hauptreflex. Aus dem Abstand der Satellitenreflexe Δk kann die mittlere Periodizitätslänge ξ bestimmt werden [24]¹:

$$\xi = \frac{4\pi}{\Delta k} \quad (5.1)$$

Die mittlere Periodizitätslänge entspricht aufgrund der symmetrischen Facetten genau der doppelten Facettengröße, die somit leicht zu bestimmen ist. In Kap. 5.2 wird die aus dem *finite size effect* bestimmte Facettengröße temperaturabhängig ausgewertet. Wie schon im timeplot der Silberfacettierung gesehen, ändert sich beim Übergang von Phase B zu Phase C nicht viel. Einige Reflexe wandern langsam zu einer anderen Position. Da dieses kontinuierlich geschieht, müssen die zugehörigen Stangen ebenso kontinuierlich kippen, die Facetten also langsam die Richtung ändern. In Abbildung 5.4 ist der RSM von Phase C gezeigt. Dort ist erkennbar, dass die Stangenstücke etwas steiler geworden sind. Dieses Aufrichten der Stangen war also im timeplot beobachtet worden. Die Oberfläche besteht daher in Phase C aus (111) und gestuften (115) Facetten. Da die (115) Facetten nun etwas flacher sind, sinkt auch der Anteil der (111) Facetten auf der Oberfläche, da immer noch im Mittel die [112] Orientierung der Probe erreicht werden muss. Die nun schmaleren (111) Facetten führen zu breiteren Stangen, was im Vergleich zwischen den Phasen B und C auch sichtbar ist. Zusätzlich bilden sich bei hohen Silberbedeckungen, wie bei Phase C mit z.B. 56×10^{14} Atome/cm² für die RSM Aufnahme, auch Silberinseln auf der Oberfläche aus.² Dadurch erhöht sich zunächst das Untergrundrauschen der RSMs, bei höherer Inseldichte würden auch Reflexe mit der Silbergitterkonstante im Beugungsbild sichtbar werden. Eine AFM Topographie bei sehr hoher Silberbedeckung von etwa 200×10^{14} Atome/cm² ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Die Aufnahme wurde an Luft nach dem Transfer aus dem Vakuum durchgeführt. Eine Änderung der Oberfläche durch den Kontakt mit Luft wird aufgrund der geringen Reaktivität von Silber und der kurzen Dauer zwischen ausschleusen aus dem Vakuum und der AFM Messung nicht erwartet. Im Bild sind die zufällig verteilten Silberinseln gut zu erkennen, sie zeigen eine Aufteilung in viele kleine und wenige große Inseln. Die Position der Inseln ist bevorzugt in den Tälern der Facetten, also an den tiefsten

¹In der angegebenen Quelle fehlt ein Faktor zwei in Formel (5.1)

²Ergebnis von AFM Messungen

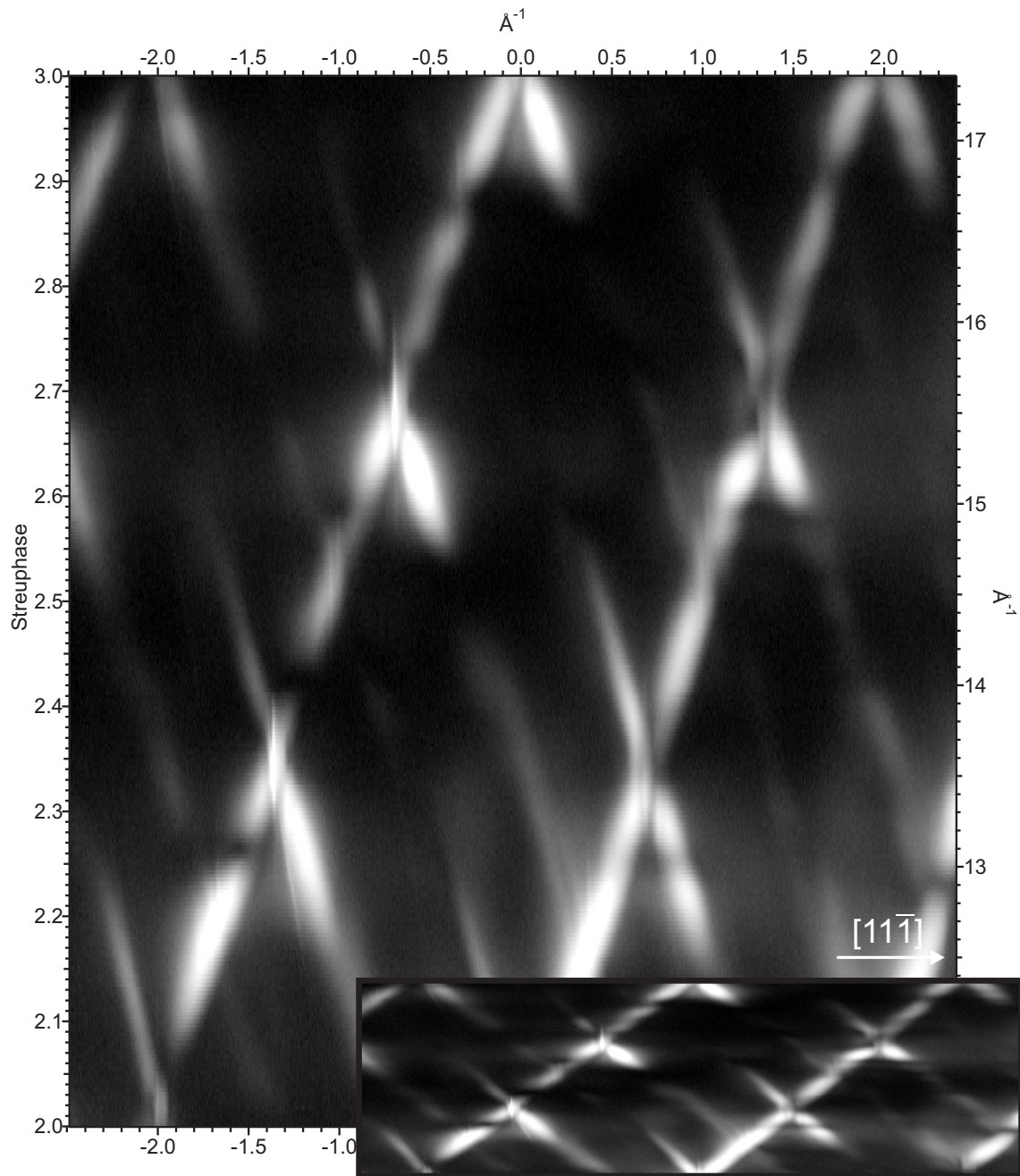


Abbildung 5.4.: RSM von Phase C der Silberadsorption, bei 56×10^{14} Atome/ cm^2 Bedeckung. Die (115) Stangenstücke sind etwas steiler geworden, die Facetten sind also durch Stufenbildung flacher geworden.

5. Silberinduzierte Facettierung der Silizium (112) Oberfläche

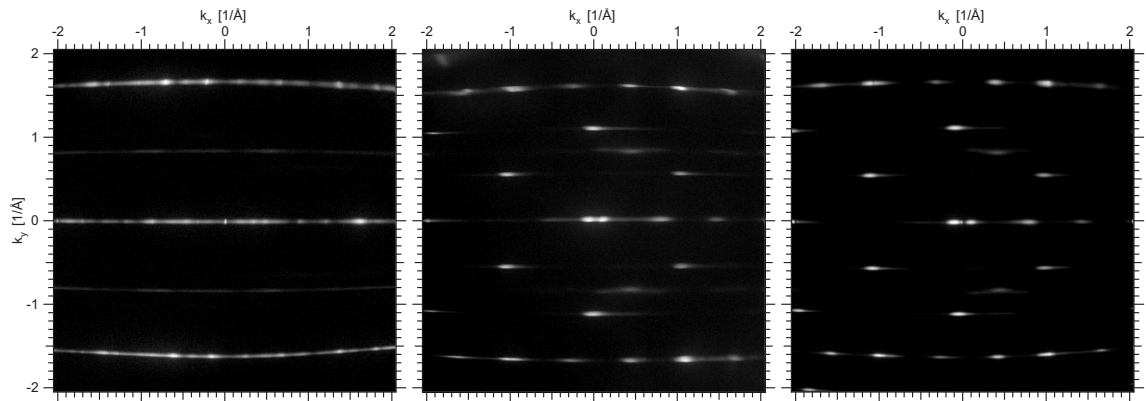


Abbildung 5.5.: Beugungsbilder der Phasen A, B und C, aufgenommen bei 122.6 eV.

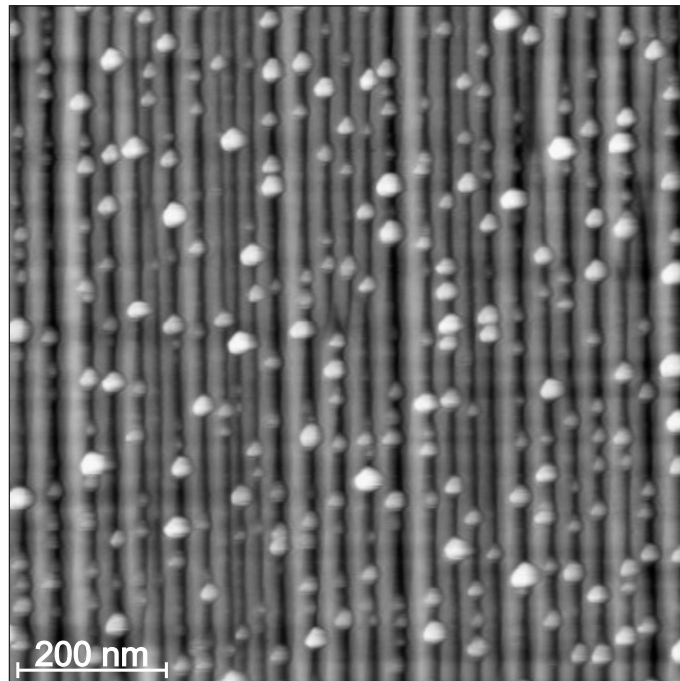


Abbildung 5.6.: Ex situ AFM Topographie einer Präparation bei 653 °C und hoher Silberbedeckung. Die Periodizitätslänge auf der Oberfläche beträgt senkrecht zu den Stufenkanten im Mittel 32 nm, parallel zu den Stufenkanten erreichen die Facetten mehrere μm Länge.

Punkten. Dieses führt zu einer Verringerung der Oberflächenenergie der Inseln indem die freie Oberfläche des Tropfens minimiert wird. Weiter ist sichtbar, dass die Facettengrößen unterschiedlich sind, als Folge der gestuften, und damit flacheren (115) Facetten. Aus den AFM Daten ergibt sich hierzu eine Periodizitätslänge von 32 nm auf der Oberfläche.

Insgesamt bildet die Silizium (112) Oberfläche bei der silberinduzierten Facettierung also zuerst (113) in Kombination mit (115) Facetten aus. Im weiteren Verlauf werden die (113) Facetten steiler und zu (115) Facetten. Bei weiterer Silberadsorption bilden diese Facetten dann zusätzlich Stufen aus. Die (111) Facetten sind in Kombination mit den (115) Facetten, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -rekonstruiert.

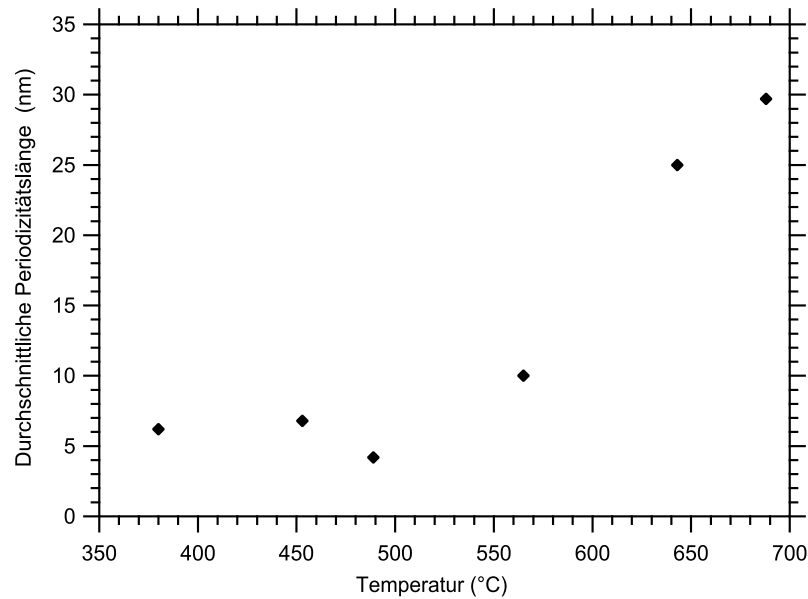


Abbildung 5.7.: Temperaturabhängige Breite der Facetten aus der Analyse des *finite size effects*. Gezeigt ist die Periodizitätslänge der Oberfläche, also die Summe je einer (111) und (115) Facette.

5.2. Temperaturabhängigkeit der Facettierung

Im Folgenden soll nun die Abhängigkeit der silberinduzierten Facettierung von der Temperatur näher betrachtet werden. In Abbildung 5.8 ist die Temperaturabhängigkeit anhand von Phase C gezeigt. Dort sind RSMs für Temperaturen von 380 °C bis 688 °C gezeigt. Bei 380 °C zeigen die (111) Facetten noch Stufen und alle reziproken Gitterstangen sind breit und ungeordnet. Insgesamt ist eine hohe Untergrundintensität sichtbar, die durch eine ungeordnete Oberfläche entsteht. Im weiteren Verlauf wird die Stufung der (111) Facetten schwächer, bis sie bei 565 °C ganz verschwunden ist. Die Stangen werden insgesamt mit der Temperatur schmaler, wobei eine deutliche Änderung der Breite zwischen 565 °C und 643 °C sichtbar ist. Der *finite size effect* ist im gesamten Temperaturbereich sichtbar und kann daher genutzt werden, um die Facettengrößen temperaturabhängig auszuwerten. Dies ist in Abbildung 5.7 geschehen³, dort ist die Periodizitätslänge auf der Oberfläche gezeigt, also die Länge der Kombination einer (111) und einer (115) Facette. Man sieht, dass die Facetten bis ca. 565 °C zwischen 5 und 10 nm ungefähr konstant sind und danach größer werden. Für 688 °C erreichen die Facetten Größen von näherungsweise 15 nm, da die Periodizitätslänge 30 nm beträgt.

³Es wurden jeweils die (4 4 10)- und (5 5 11)-Reflexe ausgewertet und gemittelt

5.2. Temperaturabhängigkeit der Facettierung

Insgesamt zeigt der Facettierungsprozess eine deutliche Temperaturabhängigkeit in der Größe der Facetten und der Ordnung der Oberfläche, die prinzipielle Struktur mit (111) und (115) Facetten ist jedoch temperaturunabhängig.

5. Silberinduzierte Facettierung der Silizium (112) Oberfläche

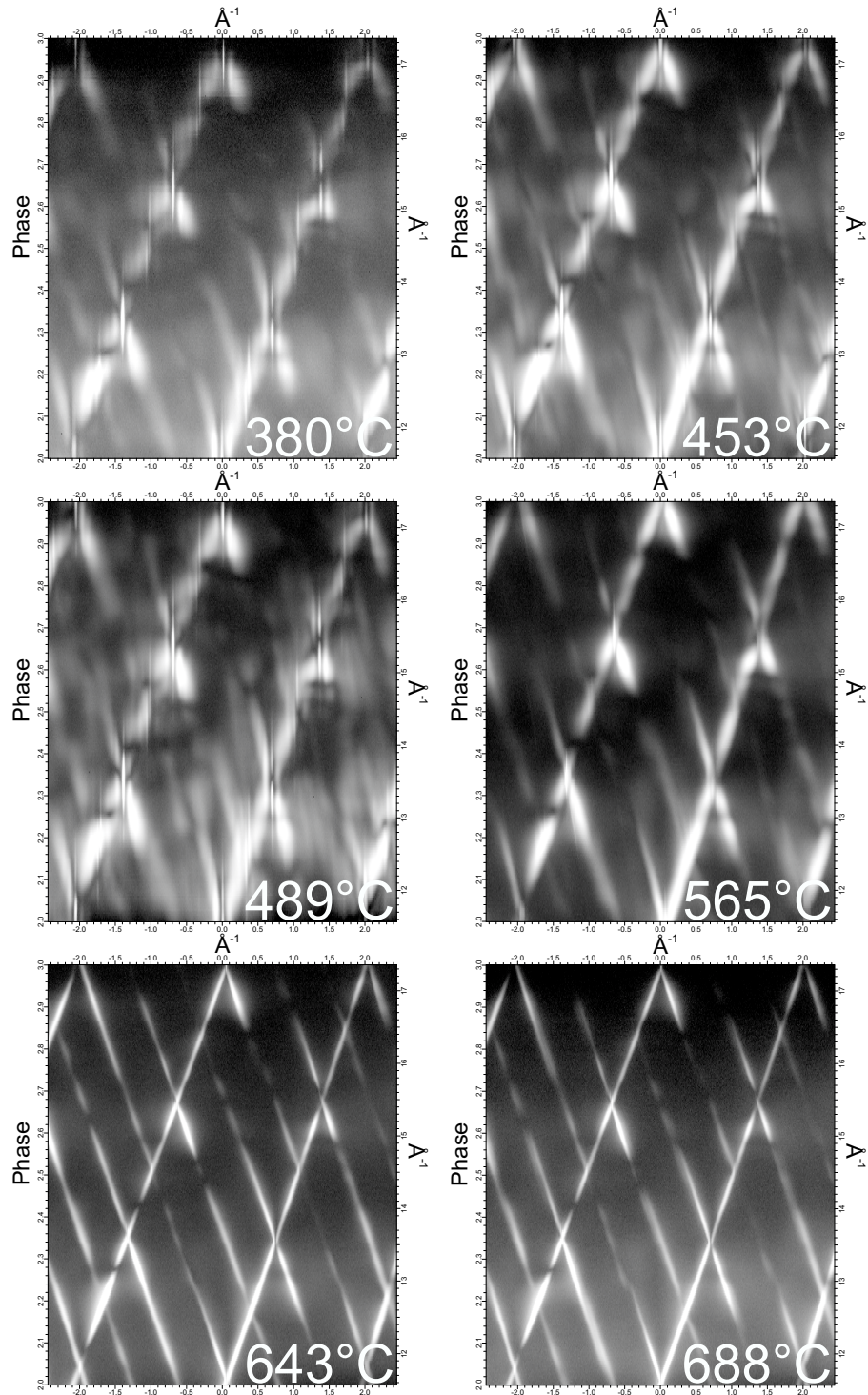


Abbildung 5.8.: Temperaturabhängigkeit der silberinduzierten Facettierung am Beispiel von Phase C. Mit steigender Temperatur verlieren die (111) Facetten die zunächst noch vorhandenen Stufen und werden größer. Die (115) Facetten erhöhen deutlich die Ordnung, werden größer und behalten im gesamten Temperaturbereich die Stufen bei.

6. Aluminiuminduzierte Facettierung der Silizium (112) Oberfläche

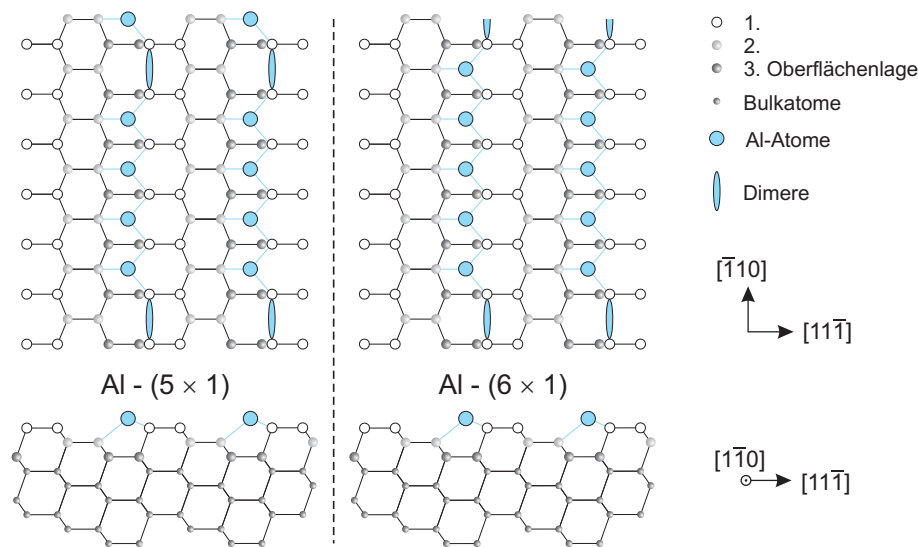


Abbildung 6.1.: Die Aluminium (5×1) und (6×1) Rekonstruktion auf Silizium (112). Gezeigt ist ein Modell nach Gupta et al.[20] Die Oberfläche ist jeweils in Drauf- und Seitenansicht gezeigt.

Aluminium auf Silizium 112 zog bis jetzt nur recht wenig Aufmerksamkeit auf sich, die wichtigsten Arbeiten zu diesem System stammen von Jung et al.[30] sowie Wang und Weinberg[68]. Theoretisch wurde es von Gupta und Batra[20] untersucht. Dabei ergab sich, dass eine (5×1) und (6×1) Rekonstruktion existiert. Ein Modell dieser Rekonstruktion ist in Abbildung 6.1 gezeigt. Diese beiden Rekonstruktionen bestehen aus Ketten von Aluminiumatomen an den Stufenatomen in $[\bar{1}10]$ -Richtung. Zusätzlich werden in den $[111]$ Terrassen Siliziumatome durch Aluminiumatome ersetzt, die eine durchgehende Kette bilden. In diesem Kapitel soll nun untersucht werden, wie die Silizium (112) Oberfläche unter dem Einfluss von Aluminiumbedeckung und Temperatur facettiert. Wie bei der Gold- und Silberindu-

zierten Facettierung soll auch hier zuerst die Abhängigkeit der Facettierung von der Aluminiumbedeckung untersucht werden.

6.1. Kinetik der Facettierung

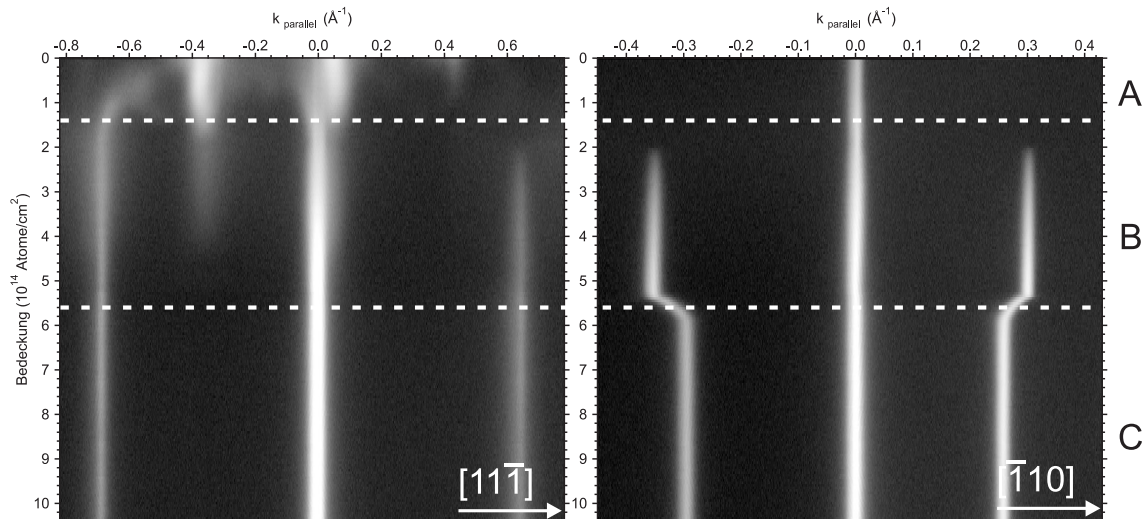


Abbildung 6.2.: Zeitlicher Verlauf der Aluminiumadsorption auf Silizium (112) bei 640 °C. Die beiden Messreihen wurden zeitgleich aufgezeichnet und zeigen links die übliche $[11\bar{1}]$ -Richtung und rechts die dazu senkrechte $[\bar{1}10]$ -Richtung. Aus dem linken timeplot ist daher wie in den vorigen Kapiteln die Stufenanordnung, aus dem rechten die Periodizität bzw. Rekonstruktion der Oberfläche ersichtlich.

Die folgenden Messungen wurden bei einer Temperatur von 640 °C durchgeführt, um einerseits eine Desorption des Aluminiums zu verhindern und andererseits eine möglichst hohe Diffusion auf der Oberfläche zu erzeugen. Dadurch soll verhindert werden, dass die Ausbildung von Oberflächenphasen kinetisch gehemmt ist, sich diese also nicht ausbilden. Der Zusammenhang der hier durchgeführten Messungen mit dem VSS - Wachstum von Nanodrähten mit Aluminium als Katalysator[29, 69] wird im nächsten Kapitel hergestellt, wo auch die Ergebnisse von Messungen bei 577 °C gezeigt werden. Bei 577 °C liegt der Eutektische Punkt des Systems Al/Si und dort findet das VSS - Nanodrahtwachstum statt.

Da die Silizium (112) Oberfläche mit adsorbiertem Aluminium fünf- bzw. sechsfach Periodizitäten zeigt, wurde bei der in situ Beobachtung der Facettierung mit dem SPA-LEED, Messungen in $[\bar{1}10]$ -Richtung hinzugenommen. Es werden al-

so gleichzeitig¹ zwei timeplots aufgezeichnet, der erste zeigt wie in den vorigen Kapiteln die Stufenstruktur, der zweite die Oberflächenrekonstruktion. Dieses ist in Abbildung 6.2 zu sehen, wo der zeitliche Verlauf der aluminiuminduzierten Facettierung bei 640 °C gezeigt ist. Man kann dort drei Phasen identifizieren, deren Übergänge jeweils mit einer gestrichelten weißen Linie gekennzeichnet sind. Phase A ist gut anhand der Stufenanordnung, also dem linken Bild, zu erkennen. Ab etwa 0.4×10^{14} Atome/cm² bildet sich bei -0.55 \AA^{-1} ein neuer Reflex aus, der bei ein wenig höherer Bedeckung wieder verschwindet. Im rechten timeplot ist bei dieser Bedeckung noch keine Veränderung zu erkennen. Dort ist aber ab etwa 2×10^{14} Atome/cm² das Auftauchen neuer Reflexe zu beobachten, was die Ausbildung von Phase B anzeigt. Auch der Übergang zu Phase C ist im rechten timeplot gut zu sehen, da die fünftel Reflexe von Phase B kontinuierlich in sechstel Reflexe und damit Phase C übergehen. Dieser Übergang geschieht bei etwa 5.6×10^{14} Atome/cm² und ist in der Stufenanordnung des linken timeplots nur durch das Verschwinden eines schwachen Reflexes bei -0.35 \AA^{-1} zu erkennen. Dies zeigt auch, wie hilfreich die Aufnahme von zwei zueinander senkrechten timeplots für die Analyse der Daten sein kann.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass der Übergang von fünffacher Periodizität zu sechsfacher Periodizität auf der Oberfläche kontinuierlich verläuft. Die Oberfläche wandelt sich also nicht in kleinen, zunehmenden Bereichen um, sondern die Periodizität auf der gesamten Oberfläche ändert sich im Mittel von fünf- zu sechsfach inklusive aller Periodizitäten dazwischen. Auf diese Besonderheit soll in Kapitel 6.2 noch weiter eingegangen werden. Im weiteren Verlauf der Aluminiumadsorption ändern sich die timeplots nicht mehr, die Oberfläche bleibt also in Phase C bestehen. Auf die drei Oberflächenphasen soll nun detaillierter eingegangen werden.

6.1.1. Phase A: (337) Facetten

Wie bei der Gold- und Silberadsorption wurde auch hier die Facettierung gestoppt, die Probe schnell auf Raumtemperatur heruntergekühlt und RSMs aufgenommen. Diese wurden bei Bedarf auch in zwei Richtungen, analog zu den timeplots, durchgeführt. Für Phase A ist dies in Abbildung 6.3 gezeigt. Die Oberfläche besteht aus schwach geordneten, gestuften 337² Facetten. Im Mittel sind die Stufen sechs Ein-

¹Die einzelnen Bildzeilen werden abwechselnd aufgenommen

²genauer (6 6 14)

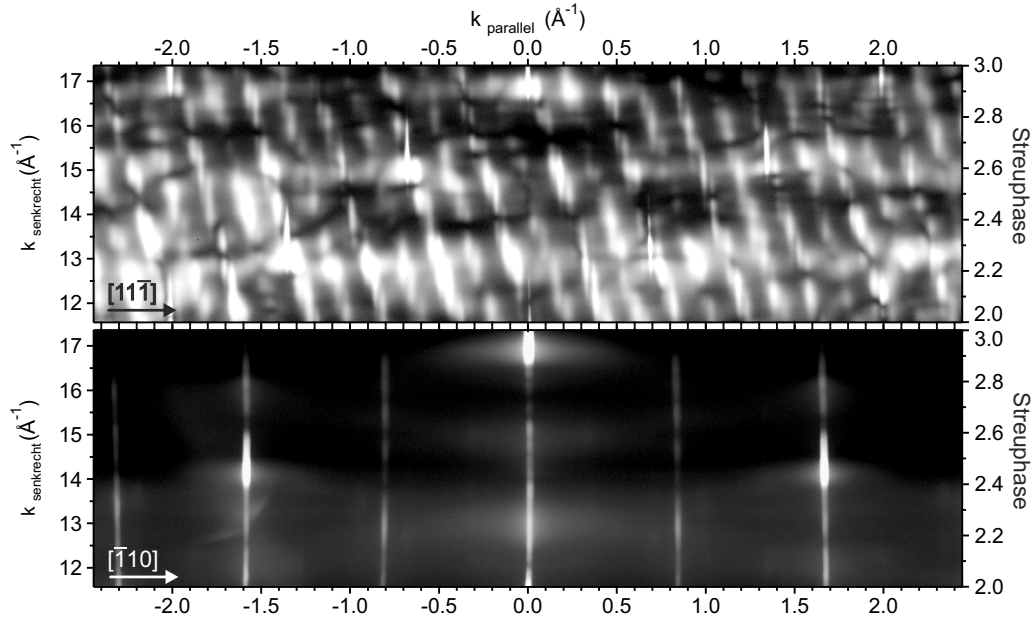


Abbildung 6.3.: Gestauchte RSMs von Phase A der Aluminiumadsorption. Die Oberfläche zeigt schwach geordnete und gestufte 337 Facetten. In $[\bar{1}10]$ -Richtung sind nur Stangen mit zweifacher Periodizität zu erkennen, was für eine Dimerbildung parallel zu den Stufenkanten spricht. (Brillouin Zone in $[\bar{1}10]$ -Richtung $\approx 1.64 \text{ \AA}^{-1}$)

fachstufen hoch und haben ebenfalls sechs 337-Zellen (18.8 nm Abstand. In $[\bar{1}10]$ -Richtung sind nur Stangen mit zweifacher Periodizität zu erkennen, es haben sich also Dimere und damit eine (2×1) Rekonstruktion ausgebildet. Zu beachten ist bei der Analyse der RSMs die Größe der Brillouin Zone in $[\bar{1}10]$ -Richtung, die etwa 1.64 \AA^{-1} beträgt, im Gegensatz zur den üblichen 0.66 \AA^{-1} der (112) Oberfläche in $[11\bar{1}]$ -Richtung, bzw. 2 \AA^{-1} bei der (111) Oberfläche.

6.1.2. Phase B: Die Al-(5 × 1) -Rekonstruktion

Die RSMs von Phase B (Abb. 6.4) zeigen bis auf ganz schwache 337-Stangen im Untergrundrauschen, keine Facetten mehr. Die (112) Oberfläche ist glatt und gut geordnet, was aus den schmalen und durchgehenden 112 Stangen folgt. Die Intensitätsverteilung der Stangen in vertikaler Richtung ist nur mit „Dynamischer Streutheorie“, also der Betrachtung von Mehrfachstreuung, zu verstehen und würde dann als IV-LEED Daten ein Modell der Struktur der Oberfläche in der Einheitszelle liefern. Aufgrund der Komplexität dieser Analyseverfahren wird jedoch darauf verzichtet. Im rechten RSM ist eine fünffache Periodizität sichtbar, was auf eine (5×1)

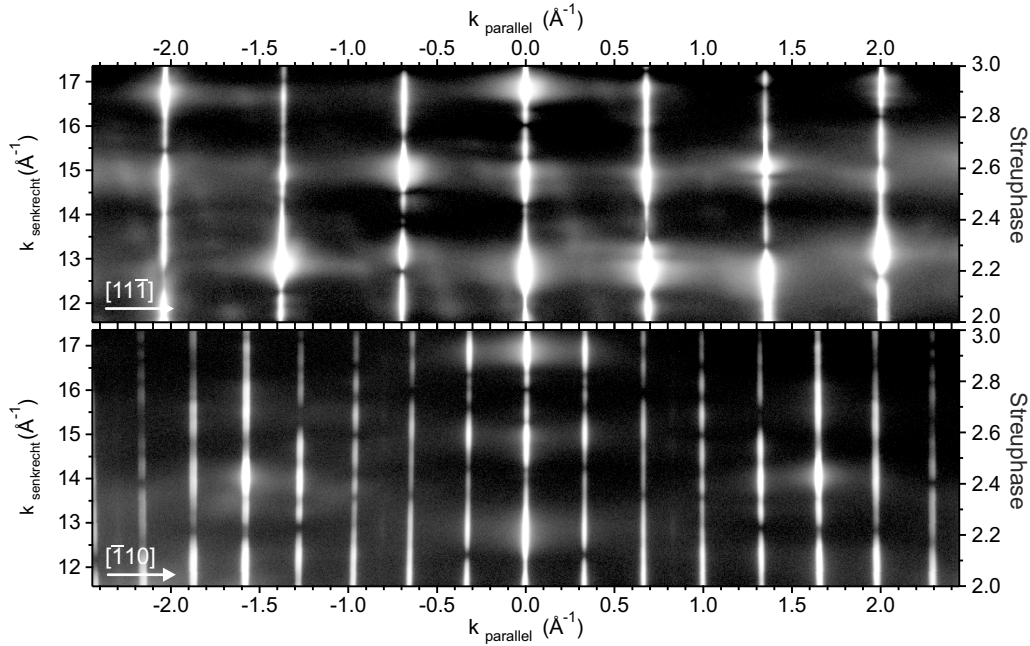


Abbildung 6.4.: Gestauchte RSMs von Phase B. Keine Facetten, sondern eine glatte (112) Oberfläche ist sichtbar. Aus der RSM in $[\bar{1}10]$ -Richtung folgt dann, dass die Oberfläche (5×1) rekonstruiert ist.

-Rekonstruktion hindeutet, wie sie aus der Literatur bekannt ist[20]. Ein Modell für die (5×1) -Rekonstruktion ist in Abbildung 6.1 gezeigt. Dabei sitzen die Aluminiumatome an den Stufenkanten und gehen drei Bindungen mit jeweils zwei Kantenatomen und einem Terrassenatom ein. Nach je vier Aluminiumatomen folgt eine Leerstelle, wo die freien Siliziumatome dann einen Dimer ausbilden.

6.1.3. Phase C: Die $\text{Al}(6 \times 1)$ -Rekonstruktion

Die RSMs von Phase C (Abb. 6.5) zeigen im Vergleich zu Phase B fast keinen Unterschied. Der einzige direkt erkennbare Unterschied liegt in der höheren Stangendichte im rechten RSM. Alle Stangen stehen senkrecht, es muss sich also immer noch um eine (112) Oberfläche handeln. Aus dem rechten RSM ist nun eine sechsfach Periodizität erkennbar, die Oberfläche ist also (6×1) rekonstruiert, wie in Abbildung 6.1 im Modell und in Abbildung 6.6 als STM Topographie gezeigt. In den STM Daten sind die unbesetzten Zustände abgebildet, man erkennt daher gut die Dimere als helle regelmäßige Punkte. In Phase C zeigt die Oberfläche durch die (6×1) Rekonstruktion keine Facetten oder regelmäßige Stufen. Um die Rauigkeit der Oberfläche auch in größerem Maßstab zu überprüfen, wurden auch AFM Topographien

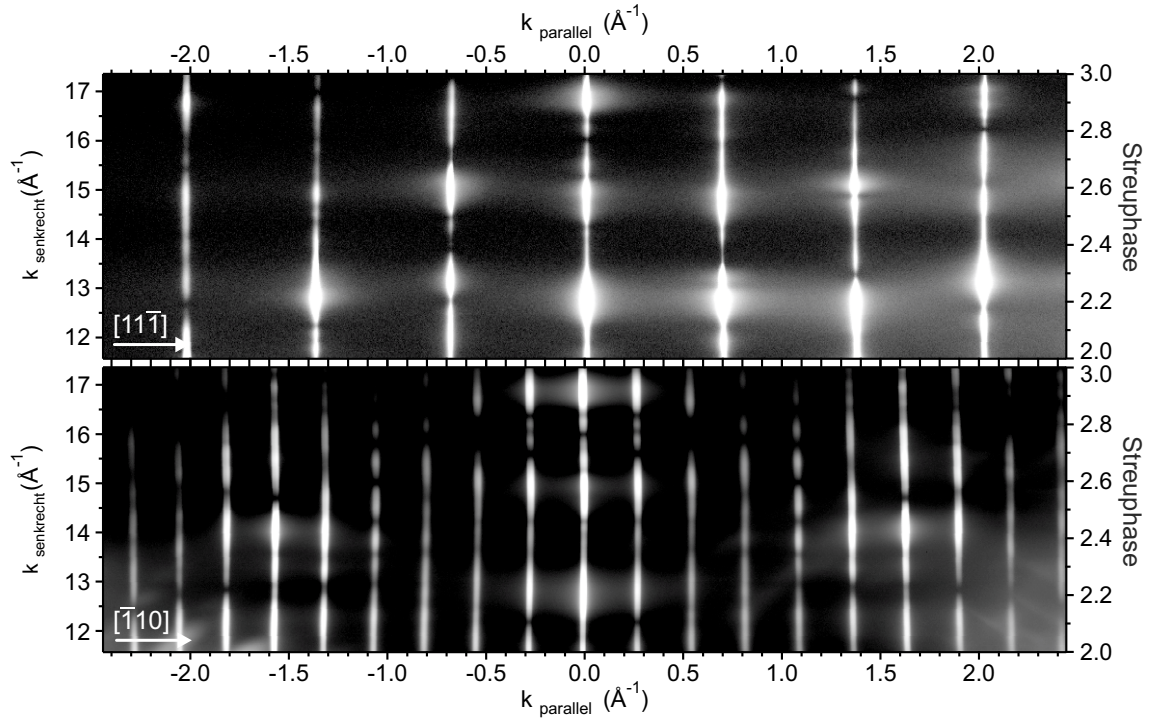


Abbildung 6.5.: Gestauchte RSMs von Phase C. Wieder ist eine glatte (112) Oberfläche sichtbar. Die rechte RSM in $\bar{1}10$ -Richtung zeigt einen geringeren Stangenabstand, die Oberfläche ist (6×1) rekonstruiert.

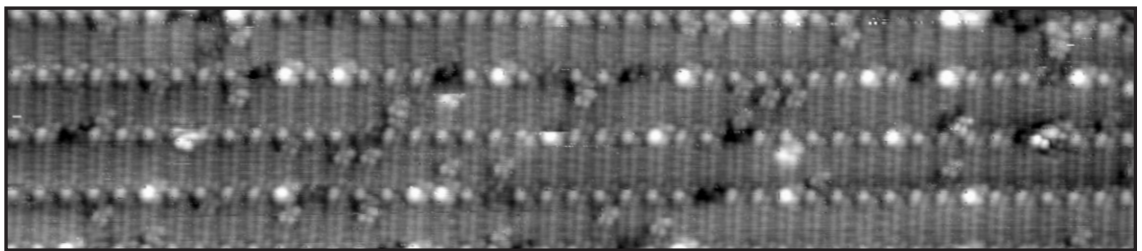


Abbildung 6.6.: STM Topographie der Phase C bei -2.1 V, 0.6 nA, 10 nm \times 40 nm. Abgebildet sind die unbesetzten Zustände der Oberfläche. Die (6×1) Rekonstruktion ist durch die Dimere gut erkennbar.

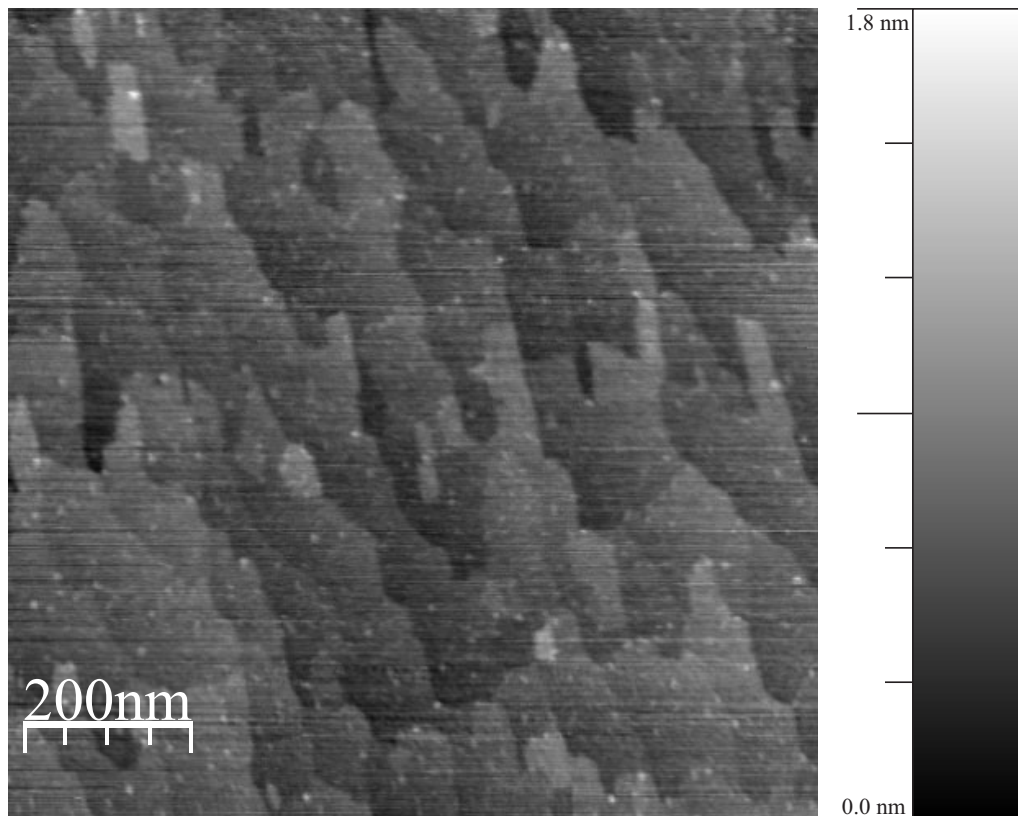


Abbildung 6.7.: AFM Topographie von Phase C. Die Oberfläche ist atomar glatt, wie aus der Höhenskala ersichtlich ist.

der Oberfläche an Luft aufgenommen. Ein solches ist in Abbildung 6.7 gezeigt. Die Topographie zeigt einen ca. $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ großen Bereich der Oberfläche in Phase C, bei einer Aluminium Bedeckung von etwa 8×10^{14} Atome/ cm^2 . Die Oberfläche der Probe könnte aufgrund der Messung an Luft oxidiert sein[23]. Daher kann die Herkunft der kleinen Defekte an der Oberfläche hier nicht geklärt werden. Die Stufenstruktur der Oberfläche ist aber gut sichtbar. Die Stufen haben eine Höhe von etwa 4 \AA und die Stufenanzahl im Bild entspricht einer Neigung der Oberfläche von 0.2° gegen die $[112]$ -Richtung. Dieses entspricht genau der Fehlneigung der Proben, Die Oberfläche ist also als optimal bzw. atomar glatt anzusehen. Die Stufenkanten folgen nicht dem kürzest möglichen Weg, sondern verlaufen zungenförmig in die nächste Terasse hinein. Die Stufenenergie muss also sehr gering sein, denn durch die hohe Diffusion bei 640°C würden ansonsten parallele Stufenkanten mit möglichst geringer Kantenlänge gebildet. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist die energetisch günstige[41] Anlagerung von überschüssigem Aluminium an die Stufenkanten, was auch zu längeren Stufenkanten führen könnte.

6.2. Temperaturabhängigkeit der Facettierung

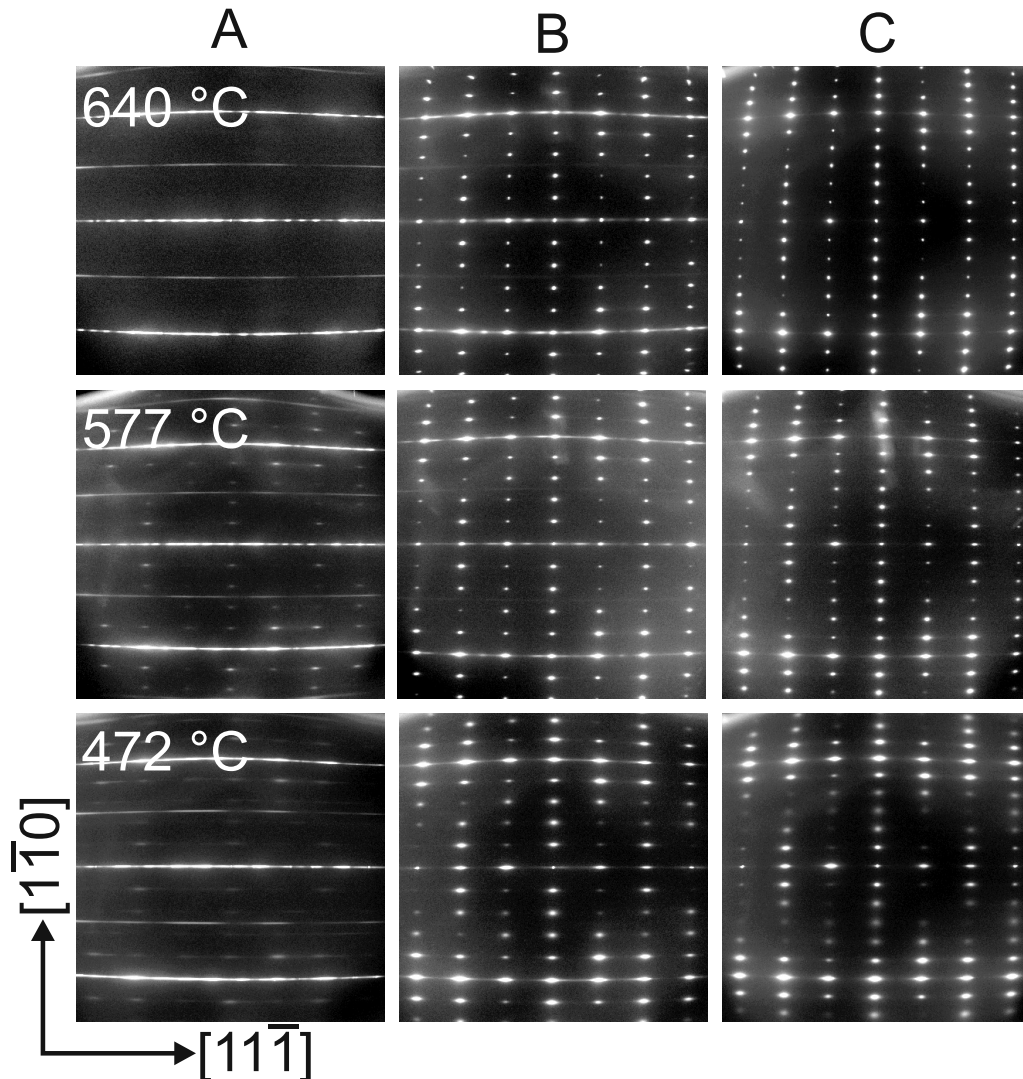


Abbildung 6.8.: Temperaturabhängigkeit der aluminiuminduzierten Facettierung. Gezeigt anhand der SPA-LEED Beugungsbilder der entstehenden Phasen.

Wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde ist die (6×1) -Rekonstruktion also die energetisch günstigste Rekonstruktion bei hoher Aluminiumbedeckung. Dieses gilt für den gesamten bisher untersuchten Temperaturbereich, was anhand der Beugungsbilder der Oberfläche in Abbildung 6.8 bestätigt werden kann. Bei Phase A ist zu beobachten, dass bei niedrigen Temperaturen eine schwache (5×1) und (2×1) Rekonstruktion ohne besondere Stufenordnung existiert, die bei 640°C zugunsten von (3×7) Facetten mit einer zweifachen Periodizität in $[\bar{1}10]$ Richtung verschwunden ist. Bei allen Phasen nimmt die Schärfe der Reflexe mit der Temperatur zu, die

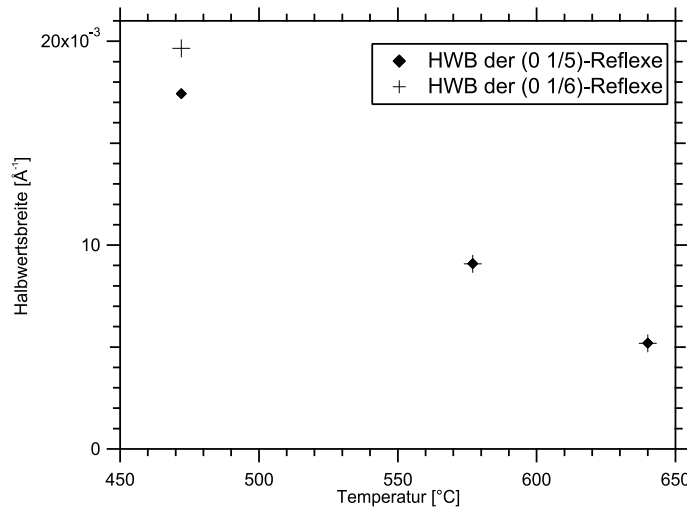


Abbildung 6.9.: Temperaturabhängige Halbwertsbreite der Beugungsreflexe von (5×1) und (6×1) Rekonstruktion

Ordnung und die Größe der gleichartigen Domänen hat also zugenommen [24]. Eine Temperaturabhängigkeit der Phasen B und C ist, abgesehen von der verbesserten Ordnung, nicht zu beobachten. Die temperaturabhängige Halbwertsbreite der Beugungsreflexe der (5×1) bzw. (6×1) Rekonstruktion ist in Abbildung 6.9 gezeigt. Dort ist zu sehen, dass die Halbwertsbreite bei 640 °C von ursprünglich 0.02 bzw. 0.017 Å^{-1} auf 0.005 Å^{-1} , also auf bis zu 25% zurückgeht, die zugehörigen Domänen sich also ungefähr vervierfachen.

Weiter ist keine Temperaturabhängigkeit der Aluminiumbedeckung der Phasenübergänge festzustellen. Alle Übergänge von Phase B nach C im Temperaturbereich bis 640 °C fanden z.B. zwischen 6 und $7 \times 10^{14} \text{ Atome/cm}^2$ statt, was nur auf die Ungenauigkeit der Bedeckungsbestimmung zurückzuführen ist und keinen Zusammenhang mit der Präparationstemperatur zeigt. Somit ist in diesem Temperaturbereich auch Desorption auszuschließen.

6.3. Die Hochtemperaturphase

Die Facettierung der Silizium (112) Oberfläche unter Aluminiumbedeckung wurde auch bei höheren als den bisher gezeigten Temperaturen untersucht. Da in diesem Fall Desorption des Aluminiums von der Oberfläche stattfindet, kann die Bedeckung der Oberfläche nicht, bzw. nur als Maximalwert angegeben werden. Im folgenden soll

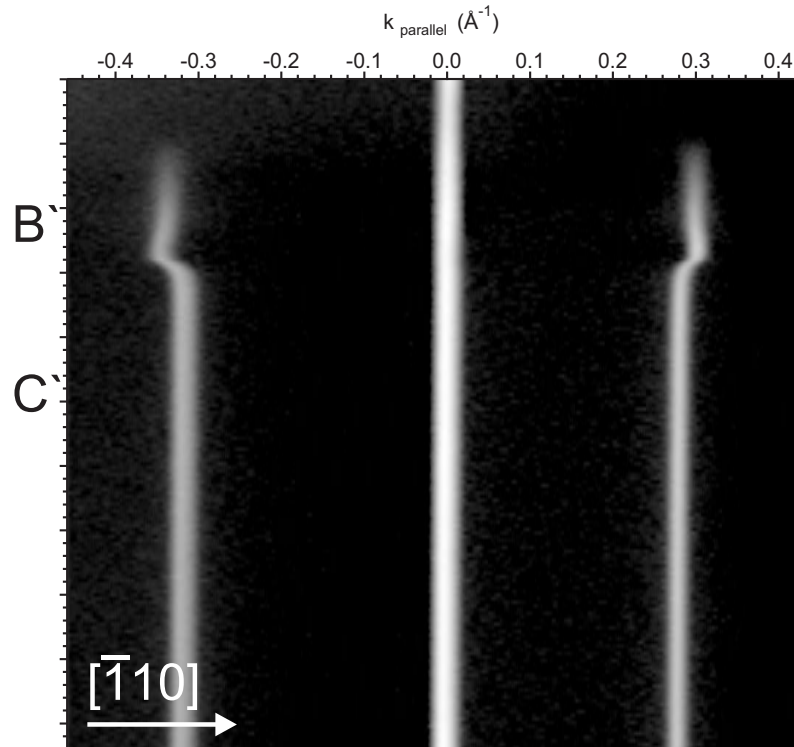


Abbildung 6.10.: Timeplot der Aluminiumadsorption bei 740 °C in $[\bar{1}10]$ Richtung. Die Reflexe bewegen sich in Phase B' leicht nach außen, erreichen erst direkt vor dem Übergang zu Phase C' die (5×1) Position und bewegen sich dann in die C' Position.

Anmerkung: Aus diesem Bild wurde eine leichte 50 Hz Schwingung der Daten per Bildbearbeitung herausgefiltert.

die Veränderung der Silizium Oberfläche bei 740 °C näher betrachtet werden.

Zu Beginn der Aluminiumadsorption ergibt sich kein Unterschied zur Adsorption bei niedrigeren Temperaturen, wie in Abbildung 6.10 gezeigt. (Dort ist nur die $[\bar{1}10]$ - Richtung gezeigt, da sich dort alle interessanten Änderungen abspielen. Die weiteren Daten in diesem Kapitel beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, alle auf diese Richtung.) Der Übergang zu Phase B' scheint mit der Adsorption bei 640 °C identisch. Allerdings bewegen sich die Reflexe leicht nach außen, die Periodizität auf der Oberfläche ändert sich also weiterhin leicht. Erst kurz vor dem Übergang zu Phase C' haben die Reflexe die bei niedrigeren Temperaturen übliche (5×1) Position erreicht. Anschließend folgt der Übergang in Phase C' in der keine Änderung der Reflexpositionen mehr auftritt.

Schon bei den vorigen Messungen mit Aluminium war aufgefallen, dass die Beu-

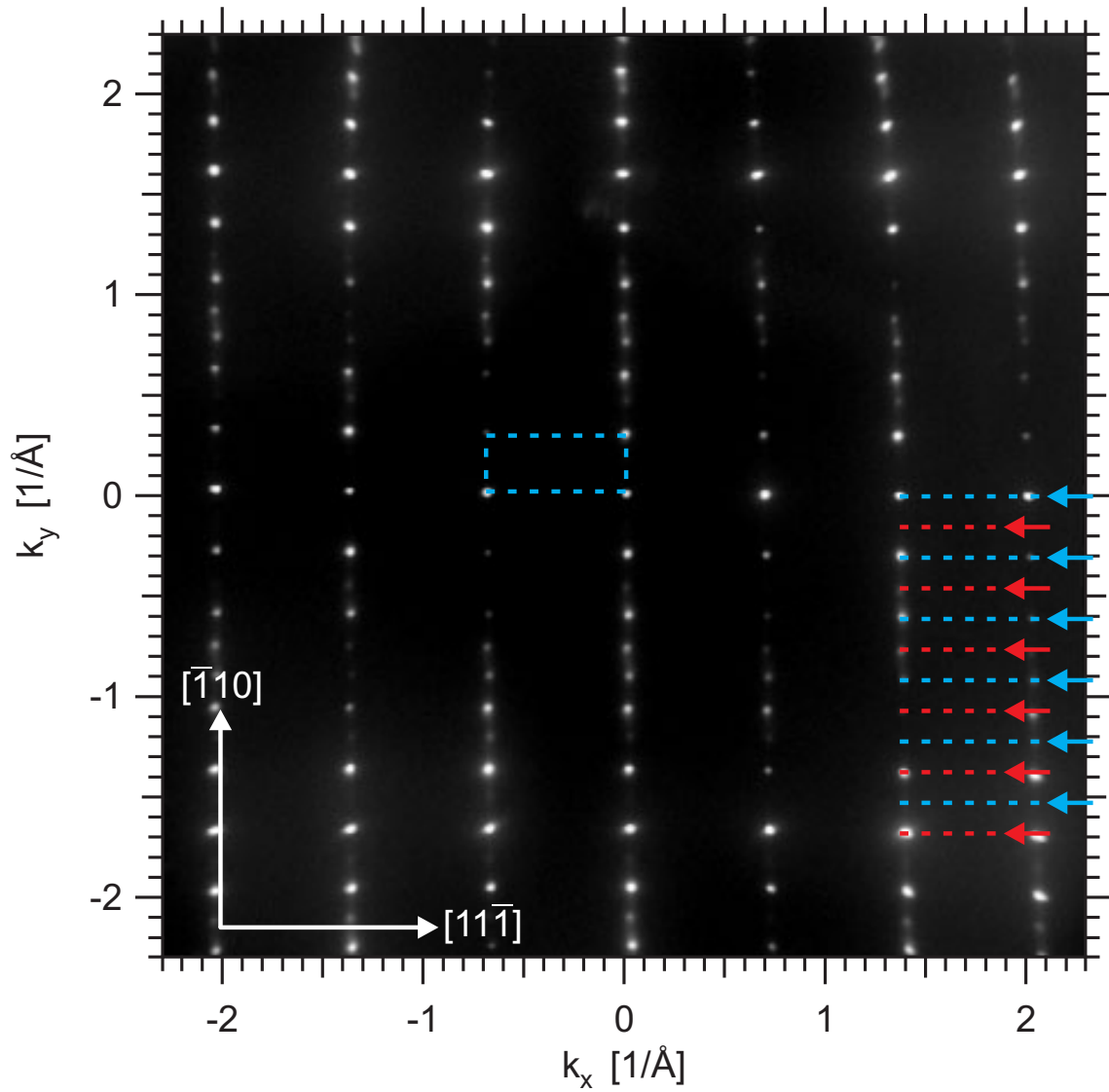


Abbildung 6.11.: Entzerrtes Beugungsbild von Phase C' bei 740 °C. Eingezeichnet ist eine Einheitszelle mit $(5, 5 \times 1)$ Periodizität. Zusätzlich sind die von zwei Hauptreflexen ausgehenden Reflexe unterschiedlich farbig markiert, zur besseren Erkennbarkeit der 5,5-fachen Periodizität.

6. Aluminiuminduzierte Facettierung der Silizium (112) Oberfläche

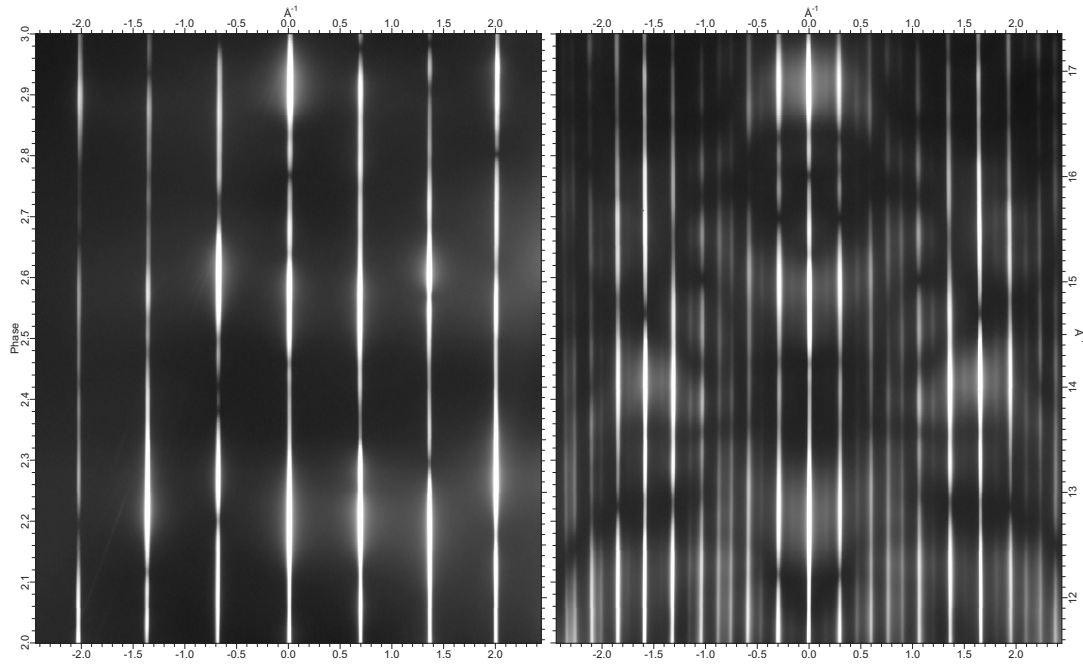


Abbildung 6.12.: RSMs der Hochtemperaturphase bei 740 °C. Aus der $[11\bar{1}]$ Richtung im linken Bild erkennt man die stabilisierte (112) Oberfläche, die $[\bar{1}10]$ Richtung rechts zeigt eine 5,5-fache Periodizität und wie das linke Bild auch, keine Facetten.

gungsreflexe beim Übergang von Phase B zu C von einer Position kontinuierlich zur nächsten wandern (Kap. 6.1). Dieses bedeutet, dass die Periodizität der Oberfläche sich ebenso kontinuierlich ändert. Im hier vorliegenden Fall kann die Periodizität von Phase C', z.B. anhand eines Beugungsbildes wie in Abbildung 6.11 bestimmt werden. Zusätzlich zu einer Einheitszelle sind in diesem Bild auch mit unterschiedlichen Farben die verblassenden Reflexe ausgehend von zwei Hauptreflexen markiert. Dadurch erkennt man einfacher das Vorhandensein einer 5,5-fachen Periodizität auf der Oberfläche. Würden alle markierten Reflexpositionen mit Reflexen besetzt sein, würde es sich um eine 11-fache Periodizität handeln. Diese könnte sich leicht aus den bekannten (5×1) und (6×1) Rekonstruktionen zusammensetzen indem beide abwechselnd auf der Oberfläche auftreten und so eine (11×1) bilden. Allerdings ist aus der zugehörigen RSM (Abb. 6.12 rechts) gut zu erkennen, dass in der Nähe der Hauptreflexe jeder zweite Reflex verschwindet, also nur noch die 5,5-fache Periodizität vorhanden ist. Die Intensität der Beugungsreflexe nimmt ausgehend von den Hauptreflexen ab, was auf eine inkommensurable³ Einheitszelle auf der Oberfläche hindeutet. Eine solche ist z.B. von der 4° fehlgelegten Silizium (001) Oberfläche bei

³Inkommensurabel bedeutet hier, dass die Einheitszellen nicht auf Punkten des darunterliegenden Siliziumgitters liegen.

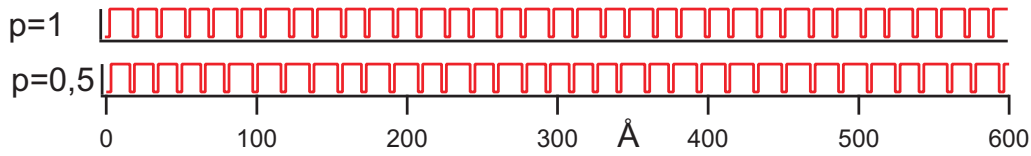


Abbildung 6.13.: Beispiele für simulierte eindimensionale Oberflächen mit Fünf- bzw. Sechsfachzellen. p ist die Wahrscheinlichkeit mit der der jeweils andere Typ auf eine Zelle folgt.

Goldadsorption bekannt[43]. Dort bildet sich bei hohen Temperaturen eine $(5 \times 3, 2)$ Rekonstruktion, die aus (5×3) Zellen mit zusätzlichen $(\sqrt{29} \times 3)$ Bereichen besteht. Die letztgenannten kann man als Domänenwände ansehen, da sie die Periodizität der Oberfläche stören. Sie führen zu einem komplexen Beugungsbild bei dem das $(5 \times 3, 2)$ Beugungsgitter von jedem Hauptreflex ausgeht und sich so mehrfach überlagert. Festzuhalten ist hierbei, dass durch die Störung der (5×3) Einheitszellen eine 3,2-fache Periodizität im Beugungsbild sichtbar wird. Es wurde bereits gezeigt[44], dass die Betrachtung einer inkommensurablen Einheitszelle äquivalent ist mit dem Vorhandensein von Domänenwänden die die eigentliche Periodizität stören. Bedenkt man dieses, könnte man in unserem Fall mit einer Mischung aus (5×1) und (6×1) Zellen, die Oberfläche als (5×1) rekonstruiert mit zusätzlichen (6×1) Domänenwänden betrachten. (Oder auch anders herum)

Aus den SPA-LEED Daten folgt, dass die beiden Zellentypen in gleicher Anzahl auf der Oberfläche vorhanden sein müssen. Denn zunächst muss eine statistische Verteilung der Zellen vorliegen, da bei größeren gleichartigen Bereichen, eine Überlagerung von fünf- und sechsfacher Periodizität im Beugungsbild sichtbar wäre. Bei der 5,5-fachen Periodizität von Phase C' handelt es sich daher um die *mittlere* Periodizität. Daraus folgt dann das beide Typen gleich häufig auf der Oberfläche auftreten müssen. Damit ist die reine Anzahl der Zellen festgelegt. Es kann jedoch noch keine Aussage über die Anordnung der Zellen gemacht werden.

Die beiden Zellentypen sind anscheinend mehr oder weniger zufällig auf der Oberfläche verteilt. Ein Modell für solch eine Konstellation stellt die *Markovkette*[40, 39] dar. Sie besteht aus einer Anordnung von Elementen, bei der der Typ des nachfolgenden Elementes unabhängig vom Vorangehenden ist, und nur einer bestimmten Wahrscheinlichkeitsverteilung folgt. Um diesen Ansatz für unsere Verteilung von Zellen zu überprüfen, wurden Simulationen, wie in Kapitel 2.3 erläutert, durchgeführt. Dazu wurde eine eindimensionale Oberfläche erzeugt, mit einer Abfolge von 5,

6. Aluminiuminduzierte Facettierung der Silizium (112) Oberfläche

bzw. 6 Gitterkonstanten langen Zellen. Die Reihenfolge der Zellen wurde über die Wahrscheinlichkeit p , mit der auf einen Zellentyp der jeweils andere folgt, bestimmt. Da bei der Markovkette eine Unabhängigkeit von den vorherigen Zellen vorliegt, muss p also für beide Zellentypen jeweils 0,5 betragen. Zwei Beispiele für diese eindimensionalen Oberflächen sind in Abbildung 6.13 gezeigt. Dort ist jeweils ein Beispiel für die Wahrscheinlichkeit $p=1$, also zwangsläufig abwechselnde Zellen, und $p=0,5$, also die Markovkette, gezeigt. Der aus diesen so erzeugten Ketten simulierte Schnitt durch den reziproken Raum ist in Abbildung 6.14 gezeigt. Dort sind die Ergebnisse abhängig von der Wahrscheinlichkeit p angegeben, da das Ergebnis der Markovkette nicht gut mit den Messdaten (Abb. 6.12 rechts) übereinstimmt.

Es sind, ausgehend von den Hauptreflexen, nur zwei weitere Reflexe erkennbar, in den Messdaten allerdings vier Ordnungen. Als ein einfaches Modell bietet sich eine *Anti-Markovkette* an, also eine Zellenanordnung bei der der nachfolgende Zellentyp abhängig vom Vorgänger ist. Da die Wahrscheinlichkeit $p=0,5$ der Markovkette entspricht und $p=1$ einer elffachen Periodizität auf der Oberfläche, muss die tatsächliche Wahrscheinlichkeit der Zellenanordnung zwischen diesen Werten liegen. Durch den Vergleich der Simulation mit der gemessenen RSM bei Gegenphase kann man eine Wahrscheinlichkeit $p=0,75$ als beste Übereinstimmung bestimmen. Dort sind die vierten Reflexordnungen schwach und die dritten Ordnungen gut erkennbar, wobei die fünfte Ordnung vernachlässigbare Intensität hat. Eine exakte Festlegung ist allerdings schwierig, da die Simulationen schärfere Reflexe und weniger Rauschen zeigen und daher die Intensitäten nicht direkt vergleichbar sind. Wichtig ist allerdings, dass für beide Zellentypen die Wahrscheinlichkeit immer noch gleich sein muss, um eine 5,5-fache Periodizität zu erzeugen.

Dieses ändert sich wenn man die Phase B' betrachtet. Wie im timeplot gesehen, werden verschiedene Periodizitäten durchlaufen, dazu ist eine unterschiedliche Anzahl an 5'er und 6'er Zellen nötig. Ein solcher Fall wurde auch mittels Rastertunnelmikroskopie untersucht. Die zugehörigen Daten sind in Abbildung 6.15 gezeigt, im Inset ist ein Bereich des Bildes zur besseren Erkennbarkeit der einzelnen Zellen vergrößert dargestellt. Man erkennt lange Ketten gleichartiger Zellen in $[11\bar{1}]$ -Richtung, während in $[\bar{1}10]$ -Richtung deutlich häufiger verschiedene Zellen auftreten. In der STM Topographie wurde bestimmt, in welcher Reihenfolge die Zellentypen in der letztgenannten Richtung auftreten und dazu mehr als 1200 Zellen ausgezählt. Es ergab sich die Wahrscheinlichkeit für eine 5'er Zelle auf eine 6'er zu folgen von 90.7 % aber nur 39.5 % für eine 6'er auf eine 5'er zu folgen. Es existiert ein Ungleichgewicht

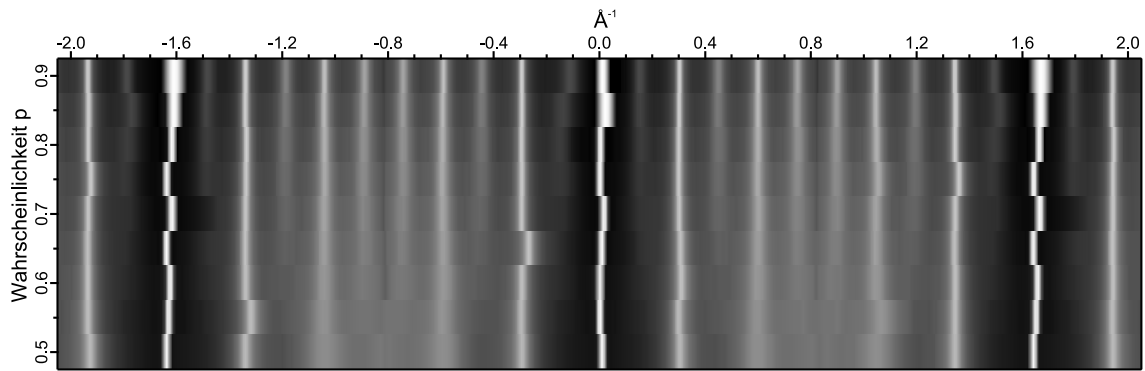


Abbildung 6.14.: Simulierte Schnitte durch den reziproken Raum bei Gegenphase, aufgetragen gegen die Wahrscheinlichkeit, dass auf eine bestimmte Oberflächenzelle der jeweils andere Typ folgt. Die unterste Zeile, also $p=0,5$, stellt das Modell einer Markovkette dar, hier sind die nachfolgenden Zellen unabhängig von den Vorgängern. $p=1$ entspräche abwechselnden Zellen, also einer elffachen Periodizität.

zugunsten der fünffachen Periodizität, was dazu führt, dass der Gesamtanteil der Sechsfachzellen im untersuchten Bereich nur 30,5 % beträgt. Daraus lässt sich leicht eine Periodizität von entsprechend 5,3 vorhersagen, was im zugehörigen Beugungsbild auch bestätigt werden konnte.

Festzuhalten ist, dass die Periodizität bedeckungsabhängig ist und über die Aluminiummenge, sich die Periodizität zwischen 5 und 5,5 einstellen lässt.

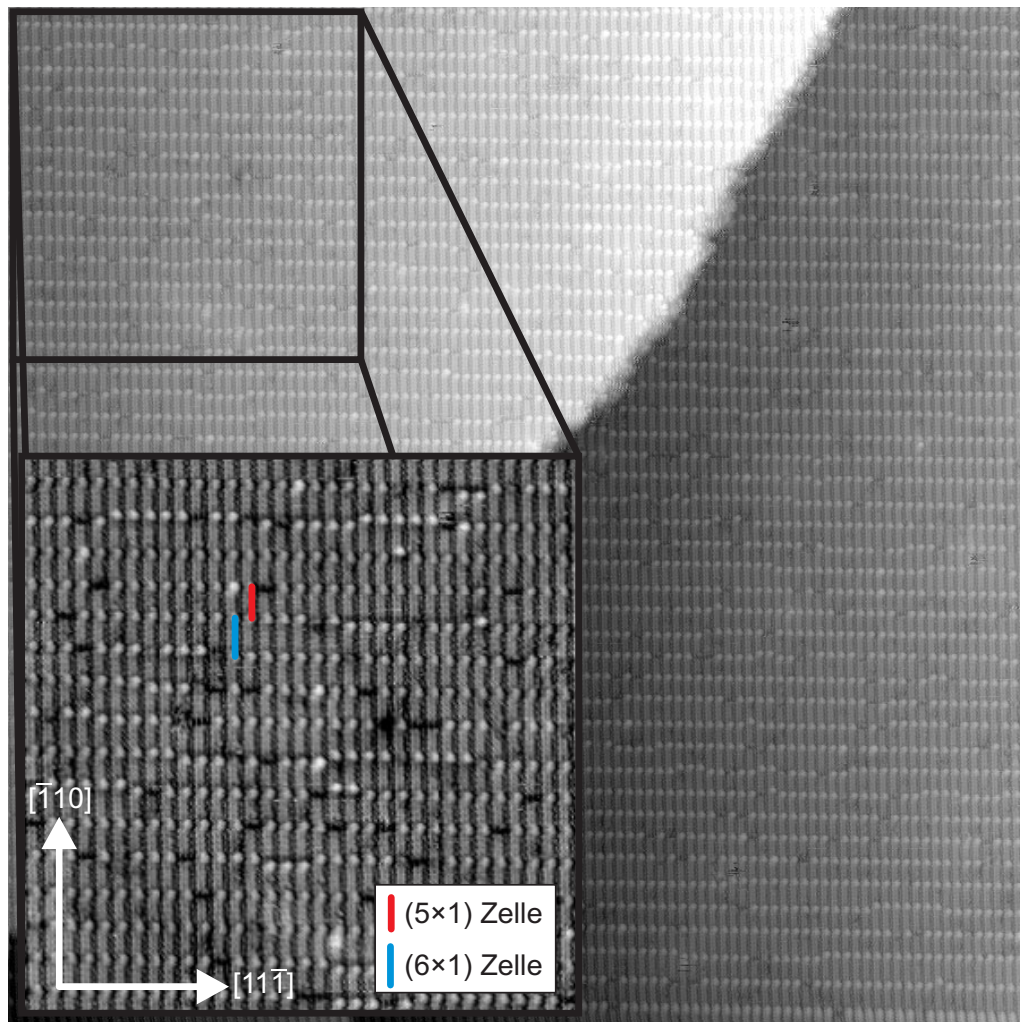


Abbildung 6.15.: STM Topographie zur Analyse der Verteilung der Fünf- und Sechsfachzellen. ($55 \times 55 \text{ nm}^2$; $U_{\text{Probe}} = -1 \text{ V}$; abgebildet sind besetzte Zustände) Der Typ der Zellen wurde bestimmt und die Wahrscheinlichkeit berechnet, mit der der jeweils andere Zellentyp auf eine Zelle folgt.

7. Diskussion der Metalladsorption auf Silizium (112)

In diesem Kapitel sollen nun die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und zusammenhängend diskutiert werden. Als Grundlage für die Untersuchung der Metalladsorption auf der Silizium (112) Oberfläche wurde die reine Siliziumfläche mit SPA-LEED und STM untersucht. Dabei ergab sich eine Abweichung von der bisherigen Literatur. Nach einer oft zitierten Publikation von Baski et al. [2] soll die Fläche in regelmäßige 337 sowie 111 Facetten zerfallen. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben zeigten sich mehrere Facettentypen wie z.B. 337, 557, 6 6 10 und eine nur schwach geordnete Oberfläche. Grund dafür könnte die geringere Fehlneigung der hier verwendeten Proben sein und die damit deutlich verringerte Stufendichte, insbesondere auch senkrecht zur Facettierungsrichtung.

Goldadsorption

Bei der Adsorption von Gold auf der Silizium (112) Oberfläche ergeben sich mehrere ungewöhnliche Ergebnisse. Zunächst bilden sich bedeckungsabhängig insgesamt acht verschiedene Oberflächenphasen aus. Hierbei deutet die große Anzahl an Phasen eine starke Abhängigkeit der Energetik des Facettierungsprozesses von der Goldbedeckung an. Schon ab einer Goldbedeckung von unter einer zehntel Monolage¹ bildet die Oberfläche 7 7 15 Facetten aus. Im weiteren Verlauf bilden sich dann 335 Facetten, die wie alle Phasen bis zu dieser Bedeckung, gestuft sind um die mittlere (112) Oberfläche zu erhalten. Dies ändert sich im weiteren Verlauf, nun bilden sich jeweils zwei entgegengesetzt geneigte Facettentypen, die eine Berg und Tal Oberfläche, auch Sägezahnfacetten genannt, bilden. Zunächst mit der Kombination von 5 5 11 und 111 Facetten, dann aus 113 und 111 Seitenflächen aufgebaut. Bei weiterer

¹Bezogen auf die Silizium (111) Oberfläche; $1\text{ML}=7.8 \times 10^{14} \text{ Atome/cm}^2$

7. Diskussion der Metalladsorption auf Silizium (112)

Goldadsorption bildet die Oberfläche gestufte 225- in Kombination mit 111 Facetten aus.

Erstaunlich an diesem Facettierungsverlauf ist, dass die letzte Phase nicht stabil ist. Wird durch Heizen der Probe die Diffusion auf der Oberfläche verstärkt, so bildet sich wieder die vorletzte Phase, Phase G, mit zusätzlichen Goldtropfen auf der Oberfläche aus. Phase G ist also die stabilste und energetisch günstigste Variante für eine goldbedeckte Silizium (112) Oberfläche. Diese Phase weist eine starke Bedeckungsanisotropie auf. Die Goldatome bedecken fast ausschließlich die 111 Facetten und bilden dort eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion aus. Diese ist die energetisch günstigste goldinduzierte Rekonstruktion auf der Silizium (111) Oberfläche für höhere Bedeckungen.[11, 19, 57] Durch die Vergrößerung der 111 Facetten wird also die Energie der Gesamtoberfläche abgesenkt. Dies führt zu den beobachteten riesigen Sägezahnfacetten (Abb. 4.10), die bis zu 100 nm Periodenlänge haben. Die Größe der Facetten ist temperaturabhängig, sie steigt mit der Präparationstemperatur an, da nur bei hoher Diffusion der nötige Materialtransport auf der Oberfläche stattfinden kann.

Da auch beim VLS-Wachstum von Silizium Nanodrähten die Oberfläche der Drähte zusammen mit einem Goldtropfen vorliegt, handelt es sich also auch bei den Nanodrahtoberflächen um Phase G. Durch den Tropfen als Reservoir und die nicht vorhandene Goldadsorption während des Drahtwachstums, wird die Oberfläche nicht durch zusätzliches Gold übersättigt und in Phase H getrieben. Zusammenfassend kann man also festhalten, dass die goldinduzierte Facettierung der Silizium (112) Fläche energetisch getrieben und kinetisch gehemmt ist.

Silberadsorption

Bei Facettierung mit Silber unterscheidet sich die Silizium (112) Oberfläche deutlich vom goldinduzierten Fall. Es treten nur drei Phasen auf, beginnend mit einer 113/111 Kombination mit jeweils gestuften Facetten, und bei höherer Silberbedeckung eine 115/111 Kombination. Die Facetten in diesem Fall sind nicht gestuft und erreichen bis zu 30 nm Periodizitätslänge. Weitere Silberadsorption führt zu gestuften 115 Facetten, die 111 Facetten bleiben erhalten. Wie bei der goldinduzierten Facettierung sind auch hier die 111 Facetten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -rekonstruiert. Die Ag- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° Rekonstruktion unterscheidet sich jedoch von der Goldvariante, da hier Siliziumtrimere auf der Oberfläche ausgebildet werden, die an die Silbera-

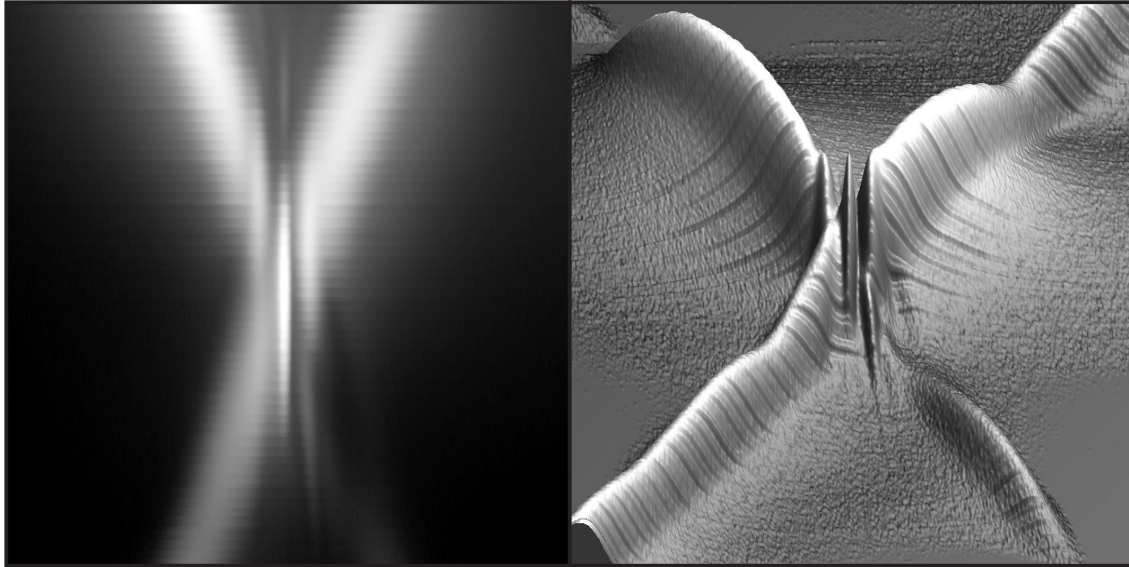


Abbildung 7.1.: Hochaufgelöste RSM um den [448] Reflex der bei 643 °C präparierten Phase C der silberinduzierten Facettierung. Die Reflexaufspaltung durch den „finite size effect“ ist gut erkennbar. Rechts ist zusätzlich eine dreidimensionale Darstellung der Daten gezeigt.

tome binden.[32] Obwohl Gold sich stärker an Silizium bindet, und Silber aus der rekonstruieren Fläche verdrängen kann,[16] sind die gebildeten Facetten bei Silber steiler (19.5° (115) vs. 10.0° (113)) und somit der Anteil der 111 Facetten an der Oberfläche größer. Das bedeutet, dass die silberbedeckten 115 Facetten im Vergleich zur 113 energetisch günstiger sein müssen.

Zu erwähnen ist weiter der „finite size effect“ der im Zusammenhang mit 115 Facetten auftritt. Eine schmale bzw. nach oben begrenzte Verteilung der Facettengrößen auf der Oberfläche führt dabei zu Intensitätsminima in direkter Nachbarschaft zu den Braggpunkten im reziproken Raum. Eine RSM des [448] Reflexes ist in Abbildung 7.1 gezeigt. Der „finite size effect“ ist dort in bis dato noch nicht in der Literatur gezeigter Qualität abgebildet. Zur besseren Erkennbarkeit der schräg verlaufenden Minima ist im rechten Teil noch eine dreidimensionale Darstellung der selben Daten hinzugefügt.

Aluminiumadsorption

Bei der Adsorption von Aluminium auf die Silizium (112) Oberfläche beginnt der Facettierungsprozeß ähnlich wie bei Silber und Gold. Auch schon bei einer sehr

7. Diskussion der Metalladsorption auf Silizium (112)

geringen Bedeckung von etwa 1×10^{14} Atome/cm² ordnet die Oberfläche sich neu, in diesem Fall zu gestuften 337 Facetten. Danach jedoch weicht der weitere Verlauf ab, die (112) Oberfläche wird stabilisiert anstatt Facetten auszubilden. Dies geschieht durch die Bildung der Al- (5×1) Rekonstruktion. Die (5×1) besteht aus Ketten von vier Aluminiumatomen gefolgt von einem freien Siliziumdimer. Diese bilden Streifen in $[\bar{1}10]$ Richtung, also parallel zu den Stufenkanten der ursprünglichen (112) Oberfläche. (Siehe Abbildung 6.1) Steigt die Aluminiumbedeckung, so werden die (5×1) Zellen kontinuierlich in (6×1) Zellen umgewandelt, es werden kurzzeitig alle mittleren Periodizitäten zwischen fünf und sechs auf der Oberfläche durchlaufen. (Abb. 6.2) Dadurch ist es auch möglich, bei hohen Temperaturen eine gemischte Phase mit 5,5-facher Periodizität auszubilden.

Insgesamt stabilisiert Aluminium also die (112) Oberfläche, getrieben durch die Bildung der (5×1) bzw. (6×1) Rekonstruktion. Obwohl die Oberfläche bei Silber- und Goldadsorption facettiert, besteht eine große Gemeinsamkeit in der Ursache für die Bildung der jeweils stabilen Oberfläche. Bei den hier untersuchten Metallen ist es in allen Fällen eine besonders energetisch günstige Rekonstruktion auf einer Oberfläche um die [112]-Richtung, die zur Bildung einer stabilen Phase führt.

Nanodrähte

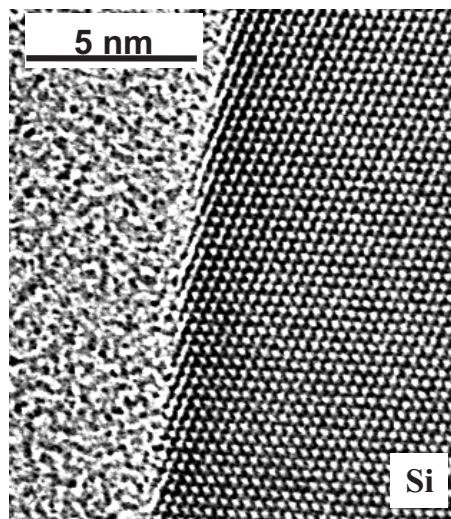


Abbildung 7.2.: Hochauflösendes TEM Bild eines mit Aluminium als Katalysator gewachsenen Silizium Nanodrahtes. Gut erkennbar ist die atomar glatte Oberfläche des Drahtes. Das Bild wurde freundlicherweise von O. Moutanabbir (AG Gösele, MPI Halle) zur Verfügung gestellt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich auf das Wachstum von Silizium Nanodrähten anwenden. Da Nanodrähte, die im UHV erzeugt wurden, facettierte Seitenflächen zeigen, war das Interesse groß die Natur dieser Facettierung zu verstehen. Für den Fall von Gold als Katalysator kann in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Facettierung eine reine Folge der Gold - Silizium Wechselwirkung ist. Die thermodynamisch stabilste Phase der (112) Oberfläche ist die auch auf den Nanodrähten gefundene Kombination von 113 und 111 Facetten. Die Goldbedeckung der Seitenfacetten kann damit auf $3.0 - 3.8 \times 10^{14}$ Atome/cm² festgelegt werden.

Die silberinduzierte Facettierung zeigt, dass Nanodrähte mit Silber als Katalysator wahrscheinlich zu einer ähnlichen Oberflächenstruktur wie bei Gold führen würde, da die stabilste Phase 115 und 111 Facetten ausbildet. Aufgrund einer, zum Goldwachstum veränderten, Oberflächenbandstruktur könnte zwar eine bessere Verwendbarkeit in elektronischen Bauteilen bewirkt werden, sie würde allerdings mit noch steileren Facetten auf den Seitenflächen einhergehen.

Die wichtigste Erkenntnis dieser Arbeit ist schließlich, dass Aluminium von den hier untersuchten Metallen die besten Eigenschaften in Bezug auf die Form der damit gewachsenen Nanodrähte hat. Das Aluminium führt zu einer Stabilisierung der 112 Seitenflächen der Drähte, die dadurch atomar glatt bleiben. Zusätzlich zeigt das Aluminium, anders als Gold, keine tiefen Störstellen in der Bandstruktur der gebildeten Oberfläche und wird in der Halbleiterindustrie seit langem genutzt.

Schwierigkeiten bereitet Aluminium allerdings bei der Probenpräparation und beim Wachstum der Nanodrähte. Aluminium oxidiert leicht, daher ist größerer Aufwand nötig um Aluminiumoxide auf den Proben zu verhindern. Zusätzlich wachsen Nanodrähte mit Aluminium als Katalysator im VSS - Modus, also mit einem festen und nicht flüssigen Katalysator. Die genauen Parameter des Wachstumsprozesses beherrschen daher zur Zeit nur wenige Arbeitsgruppen. Gösele et al. waren die Ersten die mit Aluminium Nanodrähte wuchsen^[69] und zeigen konnten das ein VSS Wachstumsmodus vorliegt. Auch beobachteten sie, dass die Oberflächen der so erzeugten Silizium Nanodrähte absolut glatt waren, also keinerlei Facettierung zeigten². Eine solche Drahtoberfläche ist in Abbildung 7.2 gezeigt. Gut erkennbar ist in diesem TEM Bild die atomar glatte Oberfläche. Dieses Ergebnis deckt sich hervorragend mit dem im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnis, dass Aluminium die Silizium (112) Oberfläche stabilisiert.

²Persönliche Kommunikation, gemeinsame Publikation in Vorbereitung

7. Diskussion der Metalladsorption auf Silizium (112)

Um den Kreis, beginnend mit der Überschrift dieser Arbeit, zu schließen:

Goldadsorption:	Facettierung
Silberadsorption:	Facettierung
Aluminiumadsorption:	Stabilisierung

8. Ausblick

Das erstaunliche Ergebnis, dass Aluminium die ansonsten instabile Silizium (112) Oberfläche stabilisiert, könnte mit Berechnungen zur Energetik von Aluminium auf nahen Facettenflächen unterstützt werden. Damit wäre es möglich die Oberflächenenergie der Aluminiumrekonstruktionen mit anderen Flächen zu vergleichen. Dies könnte z.B. mittels DFT geschehen, analog zu den schon existierenden Berechnungen der (5×1) und (6×1) Rekonstruktion[20]. Weiter steht die detaillierte experimentelle Strukturanalyse der Aluminiumrekonstruktionen noch aus, möglich wären z.B. Untersuchungen mit LEED -I-V Kurven und den daraus möglichen Berechnungen der Oberflächenstruktur oder Photoelektronenspektroskopie (PES). Ebenso ist die Temperaturabhängigkeit der Aluminium Mischphase mit 5,5-facher Periodizität noch nicht geklärt und könnte analog zu den in dieser Arbeit gezeigten Messungen untersucht werden.

Interessante Möglichkeiten ergeben sich auch aus einer gerade erschienenen Veröffentlichung in Science von Frances Ross et al.[71], in der zum ersten Mal das Wachstum von Silizium - Germanium Nanodrähten mittels einer Legierung von Gold und Aluminium im Verhältnis 2:1 durchgeführt wurde. Die Legierung hat eine geringere Löslichkeit für Silizium als reines Gold und ermöglicht, je nach Temperatur, ein Wachstum im VLS oder VSS Modus. Das Wachstum im VSS Modus ist zwar nur etwa $1/10$ [33] so schnell wie im Fall von reinem Gold, aber es ermöglicht dadurch einen sehr schnellen Wechsel des Drahtmaterials indem statt Silan, German zugeführt wird. Durch den viel kleineren „Reservoir Effekt“ des Katalysators wurde so eine Übergangsbreite von nur 1.3 nm von reinem Silizium zu reinem Germanium erreicht. Die in der Publikation abgebildeten Nanodrähte zeigen keine oder nur geringe Seitenfacetten, insofern wäre es interessant, die Facettierung der Silizium (112) Oberfläche unter dem Einfluß einer Gold - Aluminium Legierung zu untersuchen und die Ergebnisse auf das Nanodrahtwachstum zu übertragen.

8. Ausblick

Ein weiterer aktueller Forschungsansatz ist die Verwendung von Silizium Nanodrähten in Lithium-Ionen Akkus, da Silizium theoretisch die höchste Energiespeicherkapazität als Anode in Kombination mit Lithium aufweist[31, 1]. Praktisch scheiterten die Versuche an der zu geringen Silizium Oberfläche und der großen Volumenänderung des Anodenmaterials bzw. an der daraus resultierenden zu geringen Lebensdauer, was mit Nanodrähten behoben werden soll[8, 10, 6]. Es wäre also auch in diesem Bereich von Interesse, welchen Einfluß Lithium in geringer Menge auf die Facettierung der Silizium (112) Oberfläche hat.

Ein überraschendes und möglicherweise weitreichendes Ergebnis erzielten Li et al.[38] bei dem Versuch Silizium Nanodrähte mit unterschiedlich dotierten Schichten zu wachsen. Die mit Phosphor und Bor dotierten Schichten, sowie die undotierten Bereiche zeigten Unterschiede in der Facettierung der (112) Seitenflächen. Die Bor dotierten Bereiche waren stark facettiert, mit 111 und 100 Facetten, die Phosphor- und undotierten Bereiche zeigten keinerlei Facettierung. Bei Siliziumproben zur Bestimmung von Facettierungseffekten ist daher zu beachten, dass Bor dotierte Proben ein völlig anderes Verhalten zeigen können, als Phosphor oder nichtdotierte Proben. Die Literatur zur Facettierung von Siliziumoberflächen sollte dahingehend sehr kritisch betrachtet werden und für Untersuchungen zur Siliziumfacettierung sollten, wie in dieser Arbeit geschehen, Phosphor dotierte Proben verwendet werden.

Abkürzungsverzeichnis

AFM	„Atomic Force Microscopy“, Rasterkraftmikroskop
Å	Ångstroem =0,1nm
Ag	Silber
Al	Aluminium
Au	Gold
BZ	Brillouin Zone
CVD	Chemical Vapor Deposition
DAS	Dimer-adatom-stacking-fault
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
GISAXS	Grazing Incidence Small-Angle X-Ray Scattering
LEED	„Low Energy Electron Diffraction“, Beugung mit niederenergetischen Elektronen
MBE	„Molecular Beam Epitaxy“, Molekularstrahlepitaxie
MEIS	„Medium Energy Ion Scattering“
ML	„Monolayer“, Monolage
RSM	„Reciprocal Space Map“, senkrechter Schnitt durch den reziproken Raum
RMS	„Root Mean Square“, quadratisches Mittel
RT	Raumtemperatur ($\approx 300\text{K}$)
SEM	„Scanning Electron Microscope“, Rasterelektronenmikroskop
Si	Silizium
SPA-LEED	Spot Profile Analysis-LEED
STM	„Scanning Tunneling Microscope“, Rastertunnelmikroskop
TEM	„Transmission Electron Microscope“, Transmissionselektronenmikroskop
UHV	„Ultra High Vacuum“, Ultrahochvakuum
VLS	„Vapor Liquid Solid“, Wachstumsmodus bei Nanodrähten
VSS	„Vapor Solid Solid“, Wachstumsmodus ohne flüssige Phase
XPS	„x-ray photoelectron spectroscopy“, Röntgen Photoelektronenspektroskopie

Danksagung

Ich möchte zu guter Letzt allen herzlich danken, die dazu beigetragen haben, dass diese Arbeit gelingen konnte.

Danken möchte ich Herrn Professor Horn-von Hoegen für das Ermöglichen dieser Arbeit und die vielen Anregungen und Ideen zu interessanten Messungen. Dank gilt auch Frank Meyer zu Heringdorf für viele Erläuterungen zur Elektronenbeugung und -mikroskopie, die zum meinerseitigen Verständnis des reziproken Raums erheblich beigetragen haben. Dank sei Boris Krenzer gesagt für die vielen unterhaltenden und fruchtbaren Diskussionen bei den Mittagessen und das Korrekturlesen dieser Arbeit trotz des noch jungen Nachwuchses. Gedankt sei Mike Tluk[†], für die ersten praktischen Einführungen in die Elektronik und Mechanik. Danken möchte ich weiter Lukas Kujawinski und Heinz Wolf, für die schnellstmögliche Reparatur von zahlreichen defekten Laborgeräten und die Unterstützung im Kampf mit der Bürokratie. Dieser wurde gemeinsam mit Angela Poddig geführt, der ich hier auch danken möchte.

Und natürlich möchte ich allen weiteren Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe danken, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen und eine wunderbare Arbeitssphäre ermöglichten.

Danken möchte ich meiner Familie für die alltägliche Unterstützung, insbesondere gilt mein größter Dank meiner Frau Christina für die liebevolle Unterstützung, die optimistische Begleitung, die Übernahme vieler Pflichten und das regelmäßige Ertragen von naturwissenschaftlichen Monologen.

Vielen Dank euch allen!

Literaturverzeichnis

- [1] ARICO, ANTONINO SALVATORE, PETER BRUCE, BRUNO SCROSATI, JEAN-MARIE TARASCON und WALTER VAN SCHALKWIJK: *Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices*. Nature Materials, 4(5):366–377, Mai 2005. 90
- [2] BASKI, A. A. und L. J. WHITMAN: *Quasiperiodic Nanoscale Faceting of High-Index Si Surfaces*. Physical Review Letters, 74(6):956–959, Feb 1995. 20, 21, 83
- [3] BECKER, R. S., B. S. SWARTZENTRUBER, J. S. VICKERS und T. KLITSNER: *Dimer-adatom-stacking-fault (DAS) and non-DAS (111) semiconductor surfaces: A comparison of Ge(111)-c(2× 8) to Si(111)-(2 × 2), -(5 × 5), -(7 × 7), and -(9 × 9) with scanning tunneling microscopy*. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 39(3):1633–1647, Jan 1989. 21, 24
- [4] BERGHAUS, TH., A. BRODDE, H. NEDDERMEYER und ST. TOSCH: *Scanning tunneling microscopy on Si(112)*. Surface Science, 184(1-2):273–288, Mai 1987. 20
- [5] BERGHAUS, TH., A. BRODDE, H. NEDDERMEYER und ST. TOSCH: *Reconstruction on rows and steps of Si(112) and Si(223)*. Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films, 6(2):478–482, März 1988. 20
- [6] BRUCE, PETER G., BRUNO SCROSATI und JEAN-MARIE TARASCON: *Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries*¹³. Angewandte Chemie International Edition, 47(16):2930–2946, 2008. 90
- [7] CHADI, D. J.: *Theoretical study of the atomic structure of silicon (211), (311), and (331) surfaces*. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 29(2):785–792, Jan 1984. 20
- [8] CHAN, CANDACE K., HAILIN PENG, GAO LIU, KEVIN MCILWRATH, XIAO FENG ZHANG, ROBERT A. HUGGINS und YI CUI: *High-performance*

- lithium battery anodes using silicon nanowires*. Nature Nanotechnology, 3(1):31–35, Januar 2008. 90
- [9] CHELARU, LIVIU I. und FRANK-J. MEYER ZU HERINGDORF: *In situ monitoring of surface plasmons in single-crystalline Ag-nanowires*. Surface Science, 601(18):4541–4545, September 2007. 1
- [10] CHEN, JUN und FANGYI CHENG: *Combination of Lightweight Elements and Nanostructured Materials for Batteries*. Accounts of Chemical Research, 42(6):713–723, Juni 2009. 90
- [11] CHESTER, M. und T. GUSTAFSSON: *Structural study of the Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30° -Au surface using medium-energy ion scattering*. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 42(14):9233–6, Nov. 1990. 50, 84
- [12] DAVID, THOMAS, DENIS BUTTARD, TOBIAS SCHÜLLI, FLORIAN DALLHUIN und PASCAL GENTILE: *Structural investigation of silicon nanowires using GIXD and GISAXS: Evidence of complex saw-tooth faceting*. Surface Science, 602(15):2675–2680, August 2008. 46
- [13] DAVISSON, C. und L. H. GERMER: *Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel*. Physical Review, 30(6):705–, Dezember 1927. 5
- [14] DAVISSON, C. und L. H. GERMER: *The Scattering of Electrons by a Single Crystal of Nickel*. Nature, 119:558–560, 1927. 5
- [15] DICK, K. A., K. DEPPERT, L. S. KARLSSON, L. R. WALLENBERG, L. SAMUELSON und W. SEIFERT: *A New Understanding of Au-Assisted Growth of III-V Semiconductor Nanowires*. Advanced Functional Materials, 15(10):1603–1610, 2005. 2
- [16] ENDO, AKIRA: *Observations of Au and Ag coadsorbed Si(111) surfaces by using a high resolution ultra-high vacuum scanning electron microscope*. Surface Science, 297:71–82, 1993. 56, 85
- [17] FALTA, J., A. HILLE, D. NOVIKOV, G. MATERLIK, L. SEEHOFER, G. FALKENBERG und R. L. JOHNSON: *Domain wall structure of Si(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ R30°-Au*. Surface Science, 330(2):L673–L677, Juni 1995. 50
- [18] GERFEN, BURKHARD: *Messungen mit einem Pyrometer an verschiedenen Strahlungsquellen*. Staatsexamensarbeit, Institut für Festkörperphysik Univer-

- sität Hannover, 1999. 32
- [19] GROZEA, D., E. BENGU und L.D. MARKS: *Surface phase diagrams for the Ag-Ge(111) and Au-Si(111) systems*. Surface Science, 461(461):23–30, March 2000. 32, 50, 51, 55, 84
 - [20] GUPTA, BIKASH C. und INDER P. BATRA: *Interrupted chain-assisted Al atomic wires on Si(211): Density functional calculations*. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 72(16):165352, Oct 2005. 67, 71, 89
 - [21] HERTOGE, MARTIEN I. DEN, JEAN-LUC ROUVIERE, FLORIAN DHALLUIN, PIERRE J. DESRE, PASCAL GENTILE, PIERRE FERRET, FABRICE OEHLER und THIERY BARON: *Control of Gold Surface Diffusion on Si Nanowires*. Nano Letters, 8(5):1544–1550, 2008. 52
 - [22] HILD, R., C. SEIFERT, M. KAMMLER, F.-J. MEYER ZU HERINGDORF, M. HORN VON HOEGEN, R.A. ZHACHUK und B.Z. OLSHANETSKY: *Kinetics of Au induced faceting of vicinal Si(111)*. Surface Science, 512(1-2):117–27, 2002. 35
 - [23] HOLLEMANN, A.F. und E. WIBERG: *Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage*. Berlin, New York: de Gruyter, 1995. 73
 - [24] HORN-VON HOEGEN, M.: *Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction*. Zeitschrift für Kristallographie, 214(10):591–629, 1999. 12, 18, 60, 75
 - [25] HORN-VON HOEGEN, M.: *Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction*. Zeitschrift für Kristallographie, 214(11):684–721, 1999. 12, 17
 - [26] HUANG, JUDY H. und R. STANLEY WILLIAMS: *Surface-structure analysis of Au overlayers on Si by impact-collision ion-scattering spectroscopy: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ and 6×6 Si(111)/Au*. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 38(6):4022–4032, Aug 1988. 50
 - [27] IACOPI, F., P. M. VEREECKEN, M. SCHAEKERS, M. CAYMAX, N. MOELANS, B. BLANPAIN, O. RICHARD, C. DETAVERNIER und H. GRIFFITHS: *Plasma-enhanced chemical vapour deposition growth of Si nanowires with low melting point metal catalysts: an effective alternative to Au-mediated growth*. Nanotechnology, 18(50):505307–, 2007. 2

- [28] JUGDAOHSINGH, RAVIN, KATHERINE L TUCKER, NING QIAO, L ADRIENNE CUPPLES, DOUGLAS P KIEL und JONATHAN J POWELL: *Dietary Silicon Intake Is Positively Associated With Bone Mineral Density in Men and Premenopausal Women of the Framingham Offspring Cohort*. Journal of Bone and Mineral Research, 19(2):297–307, Februar 2004. 20
- [29] JUNG, TIMOTHY M., S. M. PROKES und R. KAPLAN: *Growth and energetics of Ga and Al chains on Si(112)*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 12(4):1838–1842, Juli 1994. 68
- [30] KAPLAN, R.: *LEED investigation of the Si (112) surface structure*. Surface Science, 116(1):104–116, April 1982. 20, 67
- [31] KASAVAJJULA, UDAY, CHUNSHENG WANG und A. JOHN APPLEBY: *Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells*. Journal of Power Sources, 163(2):1003–1039, Januar 2007. 90
- [32] KATAYAMA, M., R.S. WILLIAMS, M. KATO, E. NOMURA und M. AONO: *Structure Analysis of the Si(111) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°-Ag Surface*. Physical Review Letters, 66(21):2762–2765, 1991. 55, 85
- [33] KODAMBAKA, S., J. TERSOFF, M. C. REUTER und F. M. ROSS: *Germanium Nanowire Growth Below the Eutectic Temperature*. Science, 316(5825):729–732, Mai 2007. 89
- [34] KOLASINSKI, KURT W.: *Catalytic growth of nanowires: Vapor-liquid-solid, vapor-solid-solid, solution-liquid-solid and solid-liquid-solid growth*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 10(3-4):182–191, 2006. 3
- [35] KOLB, FLORIAN MICHAEL: *Wachstum und Charakterisierung von Siliziumnanodrähten*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2005. 2
- [36] KOTLYAR, V.G., A.A. SARANIN, A.V. ZOTOV, T.V. KASYANOVA, E.N. CHUKUROV, I.V. PISARENKO und V.G. LIFSHITS: *Atomic structure of the Al/Si(111) phases studied using STM and total-energy calculations*. e-Journal of Surface science and Nanotechnology, 3:55–62, 2005. 32
- [37] KURY, PETER: *Verspannungseffekte bei der Epitaxie organischer Halbleiter: Pentazen / Si(111)*. Doktorarbeit, Fachbereich Physik, Universität Duisburg-Essen, 2007. 30
- [38] LI, FANG, PETER D. NELLIST und DAVID J. H. COCKAYNE: *Doping-*

- dependent nanofaceting on silicon nanowire surfaces*. Applied Physics Letters, 94(26):263111, 2009. 90
- [39] MARKOV, A. A.: *An Example of Statistical Investigation of the Text Eugene Onegin Concerning the Connection of Samples in Chains*. Science in Context, 19:591–600, 2006. 79
- [40] MARKOV, A.A.: *Extension of the limit theorems of probability theory to a sum of variables connected in a chain*. In: HOWARD, R. (Herausgeber): *Markov Chains*, Band 1 der Reihe *Dynamic Probabilistic Systems*. John Wiley and Sons, 1971. 79
- [41] MARKOV, I.V.: *Cristal growth for beginners: Fundamentals of nuclaetion, cristal growth and epitaxy*. World Scientific, Singapore, 1995. 73
- [42] MARTIENSSEN, WERNER; WARLIMONT, HANS (Herausgeber): *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer, 2005. ISBN: 978-3-540-44376-6. 20
- [43] MEYER ZU HERINGDORF, F. J., D. K’HLER, M. HORN-VON HOEGEN, TH. SCHMIDT, E. BAUER, M. COPEL und H. MINODA: *Giant Faceting of Vicinal Si(001) Induced by Au Adsorption*. Surface Review and Letters, 5(6):1167, 1998. 79
- [44] MEYER ZU HERINGDORF, FRANK-J.: *Goldinduzierte Nanostrukturierung vicinaler Si(001) Oberflächen*. Doktorarbeit, Universität Hannover, 1999. 79
- [45] MEYER ZU HERINGDORF, FRANK-J. und MICHAEL HORN-VON HOEGEN: *Reciprocal space mapping by spot profile analyzing low energy electron diffraction*. Review of Scientific Instruments, 76(8):085102, 2005. 29
- [46] MEYER ZU HERINGDORF, FRANK-J., KIMBERLY L. ROOS, CHRISTIAN WIETHOFF, MICHAEL HORN-VON HOEGEN und KELLY R. ROOS: *Growth of Ag nanowires on Au-pre-faceted 4° vicinal Si(0 0 1)*. Surface Science, 602(10):1852–1857, Mai 2008. 55
- [47] MEYER ZU HERINGDORF, FRANK-J., TH. SCHMIDT, S. HEUN, R. HILD, P. ZAHL, B. RESSEL, E. BAUER und M. HORN-VON HOEGEN: *Spatial Variation of Au Coverage as the Driving Force for Nanoscopic Pattern Formation*. Physical Review Letters, 86(22):5088–5091, May 2001. 51
- [48] MINODA, H., K. YAGI, F.-J. MEYER ZU HERINGDORF, A. MEIER, D. KÄH-

- LER und M. HORN VON HOEGEN: *Gold-induced faceting on a Si(001) vicinal surface: Spot-profile-analyzing LEED and reflection-electron-microscopy study*. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 59(3):2363–, Januar 1999. 35
- [49] NABBEFELD, TOBIAS: *Silber- und Aluminiuminduzierte Facettierung der Silizium (112) Oberfläche*. Diplomarbeit, Institut für experimentelle Physik, Universität Duisburg-Essen, 2009. 55
- [50] NISHIKATA, K., K. MURAKAMI, YOSHIMURA M. und A. KAWAZU: *Structural studies of Al/Si(111) surfaces by LEED*. Surface Science, 269/270:995–999, 1992. 32
- [51] RATSCH, C. und J. A. VENABLES: *Nucleation theory and the early stages of thin film growth*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 21(5):96–109, 2003. 44
- [52] ROSS, F. M., J. TERSOFF und M. C. REUTER: *Sawtooth Faceting in Silicon Nanowires*. Physical Review Letters, 95(14):146104, 2005. 35, 46, 47
- [53] SAUERBREY, GÜNTER: *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 155(2):206–222, April 1959. 31
- [54] SCHEITHAUER, U., G. MEYER und M. HENZLER: *A New LEED Instrument For Quantitative Spot Profile Analysis*. Surface Science, 178:441–451, 1986. 15, 28
- [55] SCHMIDT, VOLKER, JOERG V. WITTEMAN, STEPHAN SENZ und ULRICH GÖSELE: *Silicon Nanowires: A Review on Aspects of their Growth and their Electrical Properties*. Advanced Materials, 21(25-26):2681–2702, 2009. 2
- [56] SEAH, M. P. und W. A. DENCH: *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. Surface and Interface Analysis, 1(1):2–11, 1979. 5, 6
- [57] SEIFERT, C., R. HILD, M. HORN VON HOEGEN, R.A. ZHACHUK und B.Z. OLSHANETSKY: *Au induced reconstructions on Si(111)*. Surface Science, 488(1-2):233–8, 2001. 84
- [58] SNIJDERS, P. C., S. ROGGE, C. GONZÁLEZ, R. PÉREZ, J. ORTEGA, F. FLORES und H. H. WEITERING: *Ga-induced atom wire formation and passivation*

- of stepped Si(112)*. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 72(12):125343–, September 2005. 20
- [59] STAHLMECKE, B., L. I. CHELARU, F.-J. MEYER ZU HERINGDORF und G. DUMPICH: *Electromigration in Gold and Single Crystalline Silver Nanowires*. AIP Conference Proceedings, 817(1):65–70, 2006. 1
- [60] TAKAYANAGI, K., Y. TANISHIRO, M. TAKAHASHI und S. TAKAHASHI: *Structural analysis of Si(111)- 7×7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy*. Journal of Vacuum Science & Technology, A: Vacuum, Surfaces, and Films, 3:1502–1506, 1985. 21
- [61] TONG, XIAO, YASUHIRO SUGIURA, TADAAKI NAGAO, TOMOHIDE TAKAMI, SAKURA TAKEDA, SHOZO INO und SHUJI HASEGAWA: *STM observations of Ag adsorption on the Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) -Ag surface at low temperatures*. Surface Science, 408(1-3):146–159, 1998. 55
- [62] VAN LOENEN, E.J., J.E. DEMUTH, R.M. TROMP und R.J. HAMERS: *Local electron states and surface geometry of Si(111)- $\sqrt{3}\sqrt{3}$ Ag*. Physical Review Letters, 58(4):373–376, 1987. 55
- [63] VENABLES, J. A.: *Nucleation calculations in a pair-binding model*. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 36:4153–4162, September 1987. 44
- [64] WAGNER, R. S. und W. C. ELLIS: *VAPOR-LIQUID-SOLID MECHANISM OF SINGLE CRYSTAL GROWTH*. Applied Physics Letters, 4(5):89–90, 1964. 2, 35
- [65] WALL, D., S. SINDERMAN, K. R. ROOS, M. HORN-VON HOEGEN und F.-J. MEYER ZU HERINGDORF: *The influence of anisotropic diffusion on Ag nanowire formation*. Journal of Physics: Condensed Matter, 21(31):314023–, 2009. 1
- [66] WAN, K. J., X. F. LIN und J. NOGAMI: *Reexamination of the Ag/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surface by scanning tunneling microscopy*. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 45(16):9509–9512, 1992. 55
- [67] WAN, K. J., X. F. LIN und J. NOGAMI: *Surface reconstructions in the Ag/Si(111) system*. Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics, 47(20):13700–13712, May 1993. 55, 57

- [68] WANG, XUE-SEN und W. HENRY WEINBERG: *Surface structure of Si(112)*. Surface Science, 314(1):71–78, Juli 1994. 20, 67
- [69] WANG, YEWU, VOLKER SCHMIDT, STEPHAN SENZ und ULRICH GÖSELE: *Epitaxial growth of silicon nanowires using an aluminium catalyst*. Nature Nanotechnology, 1(3):186–189, Dezember 2006. 3, 68, 87
- [70] WEBELEMENTS LTD, UK: *WebElements Periodic Table of Elements: Silicon*. <http://www.webelements.com/silicon/>, 5 2009. 20
- [71] WEN, C.-Y., M. C. REUTER, J. BRULEY, J. TERSOFF, S. KODAMBAKA, E. A. STACH und F. M. ROSS: *Formation of Compositionally Abrupt Axial Heterojunctions in Silicon-Germanium Nanowires*. Science, 326(5957):1247–1250, November 2009. 89
- [72] WESTWATER, J., D. P. GOSAIN, S. TOMIYA, S. USUI und H. RUDA: *Growth of silicon nanowires via gold/silane vapor-liquid-solid reaction*. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 15(3):554–557, 1997. 2
- [73] WIETHOFF, CHRISTIAN, FRANCES M. ROSS, MATTHEW COPEL, MICHAEL HORN-VON HOEGEN und FRANK-J. MEYER ZU HERINGDORF: *Au Stabilization and Coverage of Sawtooth Facets on Si Nanowires Grown by Vapor-Liquid-Solid Epitaxy*. Nano Letters, 8(9):3065–3068, 2008. II
- [74] XIANG, YING, LINYOU CAO, JORDI ARBIOL, MARK L. BRONGERSMA und ANNA FONTCUBERTA I MORRAL: *Synthesis parameter space of bismuth catalyzed germanium nanowires*. Applied Physics Letters, 94(16):163101, 2009. 2
- [75] YANG, YUNONG und ELLEN D. WILLIAMS: *Carbon-induced faceting of Si(112)*. Surface Science, 215(1-2):102 – 110, 1989. 21

A. Anhang

A.1. Veröffentlichungen

- **Au Stabilization and Coverage of Sawtooth Facets on Si Nanowires Grown by Vapor-Liquid-Solid Epitaxy**
Christian Wiethoff, Frances M. Ross, Matthew Copel, Michael Horn-von Hoegen und Frank-J. Meyer zu Heringdorf:
Nano Letters, **8**(9):3065–3068, 2008.
- **Growth of Ag nanowires on Au-pre-faceted 4° vicinal Si(001)**
Frank-J. Meyer zu Heringdorf, Kimberly L. Roos, Christian Wiethoff, Michael Horn-von Hoegen und Kelly R. Roos
Surface Science **601**: 1852-1857, 2008